

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2004/002929  
05.3.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 3月18日

出願番号  
Application Number: 特願2003-073962  
[ST. 10/C]: [JP 2003-073962]

出願人  
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

REC'D 22 APR 2004

WIPO

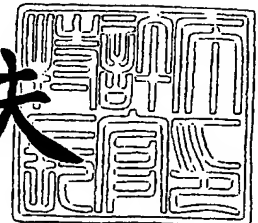
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2004-3029241

【書類名】 特許願  
【整理番号】 31-2887  
【提出日】 平成15年 3月18日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 G02B 1/10  
【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 加藤 栄一

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性コーティング組成物の製造方法、該組成物から得られる硬化膜、反射防止膜、偏光板、及びそれを用いた画像表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ビスマス元素と酸化物の屈折率が 1.95 以上となる金属元素から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素との高屈折率複合酸化物超微粒子及び被膜形成用硬化性化合物を少なくとも含有する硬化性コーティング組成物の製造方法であって、高屈折率複合酸化物粒子と分散剤とを平均粒径 1  $\mu\text{m}$  未満のメディアを用いて湿式分散して、平均粒子径 150 nm 以下の高屈折率複合酸化物超微粒子を製造することを特徴とする硬化性コーティング組成物の製造方法。

【請求項 2】 前記分散剤が、極性基を含有する高分子分散剤であることを特徴とする請求項 1 に記載の硬化性コーティング組成物の製造方法。

【請求項 3】 前記被膜形成用硬化性化合物が、硬化性有機バインダー並びに有機金属化合物及び／又はその部分加水分解物の少なくともいずれかであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の硬化性コーティング組成物の製造方法。

【請求項 4】 ビスマス元素と酸化物の屈折率が 1.95 以上となる金属元素から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素との高屈折率複合酸化物超微粒子及び被膜形成用硬化性化合物を少なくとも含有し、該高屈折率複合酸化物微粒子の平均粒径が 100 nm 以下である硬化性コーティング組成物から形成され、屈折率が 1.85～2.5 であることを特徴とする硬化膜。

【請求項 5】 透明性支持体上に、請求項 4 に記載の硬化膜層と、この層上に積層された屈折率 1.55 未満の低屈折率層との二層構造を有することを特徴とする反射防止膜。

【請求項 6】 透明性支持体上に、屈折率の異なる二層の請求項 4 に記載の硬化膜層と、これらの層上に積層された屈折率 1.55 未満の低屈折率層との三層構造を有することを特徴とする反射防止膜。

【請求項 7】 偏光膜の少なくとも一方の保護フィルムとして、請求項 5 または請求項 6 に記載の反射防止膜を有することを特徴とする偏光板。

【請求項 8】 偏光膜の一方の保護フィルムとして請求項 5 または請求項 6 に記載の反射防止膜を、偏光膜のもう一方保護フィルムとして光学異方性のある光学補償フィルムを有することを特徴とする偏光板。

【請求項 9】 請求項 5 及び請求項 6 のいずれかに記載の反射防止膜または請求項 7 及び請求項 8 のいずれかに記載の偏光板が画像表示面に配置されていることを特徴とする画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高屈折率硬化性コーティング組成物の製造方法、硬化膜、反射防止膜（以下、「反射防止フィルム」とも称する）、偏光板、及び画像表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、レンズや画像表示装置には、ガラスやプラスチック等の透明基板上に反射防止機能を有する保護フィルム（反射防止膜）が設けられている。反射防止膜は、特に、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような様々な画像表示装置に好適に用いられており、ディスプレイの表面に配置され、外光の反射や像の映り込みによるコントラスト低下を防止する。近年、画像表示装置の大画面化やモバイル化が進展しており、反射防止膜は、表示画像の鮮明化のより一層の向上とともに、フィルムの高い物理強度（耐擦傷性など）、耐薬品性、耐候性（耐湿熱性、耐光性など）が要求されている。

また、液晶表示装置（LCD）においては、偏光板は不可欠な光学材料であり、一般に、偏光膜が 2 枚の保護フィルムによって保護されている構造をしている。これらの保護フィルムに反射防止機能を付与することで大幅なコスト削減、表示装置の薄手化が可能となる。

【0003】

反射防止膜は、一般に、金属酸化物を含む透明薄膜が積層された屈折率の異な

る多層膜（高屈折率層、中屈折率層、低屈折率層等）から形成される。そして、金属酸化物の透明薄膜は、化学蒸着（CVD）法、物理蒸着（PVD）法、物理蒸着法の一つである真空蒸着法により形成されている。あるいは、金属アルコキシド等の金属化合物のゾルゲル方法でコロイド状金属酸化物粒子皮膜を形成後に後処理して薄膜を形成する方法も提案されている。

#### 【0004】

しかし、上記のような金属酸化物の透明薄膜の形成方法は、生産性が低く大量生産に適していないため、生産性が高い塗布により形成する方法が期待されている。

反射防止膜を塗布で作製する場合、膜形成保持のためのマトリックスとしてバインダー樹脂を使用するが、このバインダー樹脂の屈折率は通常1.45～1.55であることから、各層の屈折率は無機粒子の種類及び使用量によって調整される。特に、高屈折率層においては、屈折率1.9以上の無機微粒子が必要とされており、高い屈折率を有する超微細の無機微粒子を、膜強度を十分に保持したマトリックス中に凝集することなく均一に分散することが極めて重要となる。

#### 【0005】

このような塗布型反射防止膜の高屈折率層としては、Sn、La、In、Sb、Zn、Zr、Ti等の結晶構造を有する、屈折率の高い透明性単体金属酸化物を含むものが知られている（例えば、特許文献1、2等参照）。また、高屈折率無機微粒子を微細な分散状態を保ったまま、より多く薄膜中に導入して、高屈折率層を形成する技術も提案されている（例えば、特許文献3、4等参照）。

さらに、無機粒子の超微粒子化、マトリックス中での均一分散性、膜の強度、耐久性等を向上するために、上記のような高屈折率の金属元素からの複合金属酸化物（複酸化物）が提案されている（例えば特許文献5～7等参照）。また、上記高屈折率の金属元素と共に、Si、Al等を含む複合酸化物として粒子の分散性、膜物性を改良する技術も提案されている（例えば、特許文献8～10等参照）。

#### 【0006】

しかしながら、上記の技術では、膜の強度・耐脆性等を保持できるマトリック

ス量を用いながら高い屈折率の薄膜を設計することは、未だ不十分であった。

【0007】

一方、黄色熱電球の発光効率を高める金属酸化物被膜として、酸化チタンと酸化ビスマスの複合酸化物が提案されている（特許文献11）。然し、塗布型反射防止膜の無色透明膜に利用の可否は開示されていない。

【0008】

【特許文献1】

特開平8-110401号公報

【特許文献2】

特開平8-122504号公報

【特許文献3】

特開平11-153703号公報

【特許文献4】

特開2001-166104号公報

【特許文献5】

特開平8-234001号公報

【特許文献6】

特開平10-306258号公報

【特許文献7】

特開平11-140207号公報

【特許文献8】

特開平9-21901号公報

【特許文献9】

特開平11-140207号公報

【特許文献10】

特開2002-30250号公報

【特許文献11】

特開平7-281023号公報

【0009】

**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、光学特性及び耐久性に優れた硬化性コーティング組成物の製造方法を提供することである。

本発明の他の目的は、光学特性及び耐久性に優れた硬化膜を提供することである。

本発明の他の目的は、光学特性及び耐久性に優れ、しかも安価に大量に供給し得る反射防止膜を提供することである。

本発明の他の目的は、適切な手段により反射防止処理がされている偏光板及び画像表示装置を提供することである。

**【0010】****【課題を解決するための手段】**

本発明の上記目的は、下記構成の発明により達成される。

1. ビスマス元素と酸化物の屈折率が1.95以上となる金属元素から選ばれる少なくとも1種の金属元素との高屈折率複合酸化物超微粒子及び被膜形成用硬化性化合物を少なくとも含有する硬化性コーティング組成物の製造方法であって、高屈折率複合酸化物粒子と分散剤とを平均粒径1mm未満のメディアを用いて湿式分散して、平均粒子径150nm以下の高屈折率複合酸化物超微粒子を製造することを特徴とする硬化性コーティング組成物の製造方法。

2. 前記分散剤が、極性基を含有する高分子分散剤であることを特徴とする上記1に記載の硬化性コーティング組成物の製造方法。

3. 前記極性基が、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、及びオキシホスホノ基から選ばれる少なくとも1種のアニオン性基であることを特徴とする上記2に記載の硬化性コーティング組成物の製造方法。

4. 前記分散剤が架橋性または重合性官能基を含有する化合物であることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載の硬化性コーティング組成物の製造方法。

5. 前記被膜形成用硬化性化合物が、硬化性有機バインダー並びに有機金属化合物及び／又はその部分加水分解物の少なくともいずれかであることを特徴とする上記1～4のいずれかに記載の硬化性コーティング組成物の製造方法。

6. ビスマス元素と酸化物の屈折率が1.95以上となる金属元素から選ばれ

る少なくとも1種の金属元素との高屈折率複合酸化物超微粒子及び被膜形成用硬化性化合物を少なくとも含有し、該高屈折率複合酸化物微粒子の平均粒径が100 nm以下である硬化性コーティング組成物から形成され、屈折率が1.85～2.5であることを特徴とする硬化膜。

7. 透明支持体上に、上記6に記載の硬化膜層と、この層上に積層された屈折率1.55未満の低屈折率層との二層構造を有することを特徴とする反射防止膜。

8. 透明支持体上に、屈折率の異なる二層の上記6に記載の硬化膜層と、これらの層上に積層された屈折率1.55未満の低屈折率層との三層構造を有することを特徴とする反射防止膜。

9. 透明支持体と硬化膜層との間に、ハードコート層を有することを特徴とする上記7または8に記載の反射防止膜。

10. 偏光膜の少なくとも一方の保護フィルムとして、上記7～9のいずれかに記載の反射防止膜を用いたことを特徴とする偏光板。

11. 偏光膜の一方の保護フィルムとして上記7～9のいずれかに記載の反射防止膜を、偏光膜のもう一方保護フィルムとして光学異方性のある光学補償フィルムを用いたことを特徴とする偏光板。

12. 前記光学補償フィルムが、透明支持体の一方の面に光学異方性層を有し、該光学異方層がディスコティック構造単位を有する化合物からなる層であり、該ディスコティック構造単位の円盤面が透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化していることを特徴とする上記11に記載の偏光板。

13. 上記7～9のいずれかに記載の反射防止膜または上記10～12のいずれかに記載の偏光板が画像表示面に配置されていることを特徴とする画像表示装置。

14. 上記10～12のいずれかに記載の偏光板を、液晶セルの両側に配置された2枚の偏光板のうち、表示側の偏光板として用い、且つ上記7～9のいずれかに記載の反射防止膜を液晶セルとは反対側へ向けて配置したことを特徴とする画像表示装置。

15. 上記13または14に記載の画像表示装置がTN, STN, IPS, VA, OCBのモードの透過型、反射型または半透過型の液晶表示装置であることを特徴とする画像表示装置。

#### 【0011】

##### 【本発明の実施の形態】

本発明の製造方法は、ビスマス元素と酸化物の屈折率が1.95以上となる金属元素から選ばれる少なくとも1種の金属元素との高屈折率複合酸化物超微粒子、及び被膜形成用硬化性化合物を少なくとも含有する硬化性コーティング組成物の製造方法であって、高屈折率複合酸化物粒子と分散剤とを平均粒径1mm未満のメディアを用いて湿式分散して、平均粒子径150nm以下の高屈折率複合酸化物超微粒子を製造することを特徴とする。

以下、本発明の製造方法についてより詳細に説明する。

#### 【0012】

##### 〔硬化性コーティング組成物〕

本発明に係る硬化性コーティング組成物は、ビスマス元素と、酸化物の屈折率が1.95以上となる金属元素から選ばれる少なくとも1種の金属元素との高屈折率複合酸化物超微粒子、及び被膜形成用硬化性化合物を少なくとも含有する。

#### 【0013】

##### (高屈折率複合酸化物超微粒子)

高屈折率複合酸化物超微粒子は、ビスマス元素(Bi)と、酸化物の屈折率が1.95以上となる金属元素から選ばれる少なくとも1種の金属元素(以下、「Met」とも略称する)との複合酸化物微粒子からなる。金属酸化物の屈折率が1.95以上となる金属元素としては、Ti、Ta、Zr、In、Nd、Sb、Snが好ましく、Ti、Ta、Zrがより好ましい。

また、複合酸化物微粒子中のBiの存在割合は、モル比[Bi/(Bi+Met)]で、0.01~0.15であることが好ましく、より好ましくは0.02~0.13であり、特に好ましくは0.03~0.10である。この範囲において、波長380nm~600nmの範囲での透明性が良好なまま、著しく高い屈折率の硬化膜が得られる。

複合酸化物微粒子の構造は、各金属元素の酸化物、複合酸化物等の単体、混合物或いは非晶質状態であると考えられる。いずれの因子が屈折率の向上に寄与しているかは不明であるが、本発明に係る複合酸化物微粒子は、 $\text{Me t}-\text{Bi}-\text{O}$  のモデル構造が含まれることにより、 $\text{Bi}$  の酸化物（即ち  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ）、或は  $\text{Me t}$  の酸化物（即ち  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$  等）の屈折率よりも高い屈折率のものとなる。また、複合酸化物微粒子は、高屈折率化のためには結晶構造を有することが好ましい。

#### 【0014】

本発明に係る複合酸化物微粒子には、目的により、屈折率及び透明性を妨げない範囲内で、さらに他の元素を含む多元素複合酸化物とすることもできる。他の元素は、不純物として含んでいてもよく、限定されるものではない。他の元素の例としては、 $\text{Li}$ 、 $\text{Be}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Cs}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Tl}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Pm}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$  等が挙げられる。例えば、 $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$  を含有することで粒子の微粒子化分散性が向上する。

#### 【0015】

複合酸化物微粒子は、従来公知の焼結法、ゾルゲル法、スパッタリング法、 $\text{CVD}$  法などによって合成することが出来る。例えば、田部浩三等編「金属酸化物と複合酸化物」（（株）講談社、1978年刊行）、*Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 32、pp. 4158-4162 (1993)、特開平 11-71103 号公報、同 11-228139 号公報、同 11-79746 号公報、特開 2002-206062 号公報等に記載の内容が挙げられる。

#### 【0016】

本発明に係る複合酸化物微粒子は、表面処理されていてもよい。該表面処理は、無機化合物及び／または有機化合物を用いて該粒子表面を改質して行うことができ、該粒子表面の濡れ性を調製して、有機溶媒中での微粒子化、高屈折率層形成用組成物中での分散性や分散安定性を向上することができる。

表面処理に用いる無機化合物としては、粒子表面に物理化学的な吸着させる無

機化合物を挙げることができ、例えばケイ素を含有する無機化合物 ( $\text{SiO}_2$  など)、アルミニウムを含有する無機化合物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  など)、コバルトを含有する無機化合物 ( $\text{CoO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  など)、ジルコニウムを含有する無機化合物 ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  など)、鉄を含有する無機化合物 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  など) などが挙げらる。

#### 【0017】

表面処理に用いる有機化合物としては、従来公知の金属酸化物や無機顔料等の無機フィラー類の表面改質剤を用いることができる。例えば、「顔料分散安定化と表面処理技術・評価」第一章(技術情報協会、2001年刊行)等に記載されている。

より具体的には、複合酸化物微粒子表面と親和性を有する極性基を有する有機化合物、カップリング化合物があげられる。複合酸化物微粒子表面と親和性を有する極性基としては、カルボキシ基、ホスホノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、環状酸無水物基、アミノ基等があげられ、分子中に少なくとも1種を含有する化合物が好ましい。例えば、長鎖脂肪族カルボン酸(例えばステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸等)、ポリオール化合物(例えばペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ECH変性グリセロールトリアクリレート等)、ホスホノ基含有化合物(例えばEO(エチレンオキシド)変性リン酸トリアクリレート等)、アルカノールアミン(エチレンジアミンEO付加体(5モル)等)が挙げれる。

カップリング化合物としては、従来公知の有機金属化合物が挙げられ、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤等が含まれる。シランカップリング剤が最も好ましい。具体的には、例えば特開2002-9908号公報、同2001-310423号公報明細書中の段落番号「0011」～「0015」記載の化合物等が挙げられる。

#### 【0018】

上記の表面処理に用いられる化合物は2種類以上を併用することもできる。例えば、複合酸化物微粒子表面を有機化合物及び／または有機金属化合物により処理して疎水性を付与するには、極性基を有する有機化合物及び／または有機金属

化合物を有機溶剤中に溶解させておき、この溶液中に、無機化合物表面処理を未だ施していないか或いはすでに施した無機粒子を分散させた後に有機溶剤を完全に蒸発除去する等により、粒子表面を被覆できる。

#### 【0019】

また、本発明の複合酸化物微粒子は、該複合酸化物中にC o イオン、Z r イオン及びA l イオンから選ばれる少なくとも一種の金属イオンがドーピングされていてもよい。複合酸化物にドーピングされる金属イオンの含有量は、複合酸化物を構成する全金属量に対して、20質量%を越えない範囲で含有することが屈折率維持の観点から好ましい。より好ましくは0.05～10質量%、さらに好ましくは0.1～5質量%、最も好ましくは0.3～3質量%である。ドーピングされた金属イオンは、金属イオン、金属原子の何れのもので存在してもよく、複合酸化物の表面から内部まで適宜に存在できる。

複合酸化物微粒子に上記金属イオンをドーピングすることにより、高屈折率を保持しつつ耐光性が良好な複合酸化物微粒子を得ることができる。上記金属イオンの中でもC o イオンをドーピングすることが好ましい。

上記金属イオンをドーピングする方法としては、従来公知の方法を用いることができる。例えば、イオン注入法（権田俊一、石川順三、上条栄治編「イオンビーム応用技術」（株）シーエムシー、1989年；青木康、表面科学、Vol. 18(5)、pp262、1998年；安保正一等、表面科学、Vol. 20(2)、pp60、1999年等に記載）等を用いることができる。

#### 【0020】

複合酸化物微粒子の硬化性コーティング組成物における含有量は、硬化性コーティング組成物の全質量中の40～75質量%であることが好ましく、より好ましくは45～65質量%である。この範囲において、硬化性コーティング組成物を用いて硬化膜を形成した場合に膜の強度及び高屈折率を満足できる。複合酸化物微粒子は二種類以上を併用してもよい。

#### 【0021】

（分散剤）

本発明の製造方法に用いられる分散剤は、特に限定されないが、複合酸化物微

粒子表面と親和性を有する極性基を有する低分子化合物または高分子化合物であることが好ましい。

本発明に用いられる分散剤が含有する極性基としては、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、オキシホスホノ基、 $-P(=O)(R^1)(OH)$ 基、 $-O-P(=O)(R^1)(OH)$ 基、アミド基( $-CONHR^2$ 、 $-SO_2NHR^2$ )、環状酸無水物含有基、アミノ基、四級アンモニウム基等が挙げられる。ここで前記基において、 $R^1$ は、炭素数1~18の炭化水素基を表す(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、クロロエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、ベンジル基、メチルベンジル基、フェネチル基、シクロヘキシル基等)。また、 $R^2$ は、水素原子または前記 $R^1$ と同一の内容を表す。

#### 【0022】

上記極性基において、解離性プロトンを有する基はその塩であってもよい。

また、上記アミノ基、四級アンモニウム基は、一級アミノ基、二級アミノ基または三級アミノ基のいずれでもよく、三級アミノ基または四級アンモニウム基であることがさらに好ましい。二級アミノ基、三級アミノ基または四級アンモニウム基の窒素原子に結合する基は、炭素原子数が1~12の脂肪族基(上記Rの基と同一の内容のもの等)であることが好ましい。また、三級アミノ基は、窒素原子を含有する環形成のアミノ基(例えば、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、ピリジン環等)であってもよく、更に四級アンモニウム基はこれら環状アミノ基の四級アモニウム基であってもよい。特に炭素原子数が1~6のアルキル基であることがさらに好ましい。

四級アンモニウム基の対イオンは、ハライドイオン、 $PF_6$ イオン、 $SbF_6$ イオン、 $BF_4$ イオン、 $B(R^3)_4$ イオン( $R^3$ は、炭化水素基を表し、例えばブチル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ブチルフェニル基等)、スルホン酸イオン等が好ましい。

#### 【0023】

上記極性基は、アニオン性基であることが好ましい。特に、カルボキシル基、

スルホ基、ホスホノ基、オキシホスホノ基、またはこれらの基の塩が好ましく、更にはカルボキシル基、ホスホノ基、オキシホスホノ基が好ましい。

また、分散剤は1分子中に複数種類の極性基を含有していてもよい。

#### 【0024】

分散剤は、さらに架橋性または重合性官能基を含有することが好ましい。架橋性または重合性官能基としては、ラジカル種による付加反応・重合反応が可能なエチレン性不飽和基（例えば（メタ）アクリロイル基、アリル基、スチリル基、ビニルオキシ基カルボニル基、ビニルオキシ基等）、カチオン重合性基（エポキシ基、チオエポキシ基、オキセタニル基、ビニルオキシ基、スピロオルトエステル基等）、重縮合反応性基（加水分解性シリル基等、N-メチロール基）等が挙げられ、好ましくはエチレン性不飽和基、エポキシ基が挙げられる。

具体的には、例えば特開2001-310423号公報の段落番号[0013]～[0015]記載の化合物等が挙げられる。

#### 【0025】

本発明に係る分散剤としては、高分子分散剤がより好ましい。特に、極性基としてアニオン性基を含有し、架橋性または重合性官能基を含有する高分子分散剤が好ましい。

高分子分散剤の質量平均分子量(Mw)は、特に限定されないが、GPC法で測定されたポリスチレン換算値として、 $1 \times 10^3$ 以上であることが好ましい。より好ましいMwは $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であり、更に好ましくは $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ 、特に好ましくは $8 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$ である。

この範囲のものが、微粒子の分散されやすく、且つ凝集物や沈殿物を生じない安定な分散物が得られる。

#### 【0026】

高分子分散剤中の極性基、架橋性または重合性官能基は、高分子鎖の重合体主鎖の末端或いは重合体形成単位の側鎖置換基（以降、側鎖と略称する場合もある）として含有される。極性基は重合体主鎖の末端及び／または側鎖に結合していることが好ましく、架橋性または重合性官能基は側鎖に結合していることが好ましい。

## 【0027】

末端に極性基を導入する手法としては、極性基含有連鎖移動剤（例えばチオグリコール酸等）の存在下で重合反応を行なう手法、極性基含有重合開始剤（例えば和光純薬工業性V-501）を用いて重合反応を行なう手法、或いはハロゲン原子、水酸基、アミノ基等の反応性基を含有の連鎖移動剤や重合開始剤で重合反応後に高分子反応により導入する等によって合成できる。

## 【0028】

側鎖に極性基を導入する方法としては、例えば極性基含有モノマー（例えば（メタ）アクリル酸、マレイン酸、部分エステル化マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、2-カルボキシエチル（メタ）アクリレート、2-スルホエチル（メタ）アクリレート、2-ホスホノキシエチル（メタ）アクリレート、2,3ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-N,Nジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメルアンモニウム・PF<sub>6</sub>イオン塩、水酸基含有不飽和化合物と環状酸無水物（マレイン酸無水物、グルタル酸無水物、フタル酸無水物等）との付加物等）を重合させる方法、高分子反応の利用を利用する方法（例えば、水酸基、アミノ基、エポキシ基等と酸無水物、ハロゲン置換酸化合物との反応、イソシアナート基、カルボキシ基等と水酸基、アミノ基等を含有の酸化合物との反応等）等によって合成できる。

極性基含有の重合体成分の具体例としては、例えば特開平11-153703号公報明細書中の段落番号【0024】～【0041】記載の内容等が挙げられる。

また、側鎖に極性基を有する高分子分散剤において、極性基含有の重合単位は、全重合単位のうちの0.5～50質量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは1～40質量%、特に好ましくは5～30質量%である。

## 【0029】

また、架橋性または重合性官能基が側鎖に結合している場合、重合体主鎖から架橋性または重合性官能基までを連結する原子数（炭素原子、窒素原子、ケイ素原子等に置換する水素原子を除く）の総和が6個以上が好ましく、更には8個～22個がより好ましい。これにより架橋反応或いは重合反応がより進行しやすくな

る。

### 【0030】

本発明に係る分散剤は、上記架橋性または重合性官能基として、側鎖にエチレン性不飽和基を有する重合単位を有することが好ましい。側鎖にエチレン性不飽和基を有する重合単位の例としては、ポリ-1, 2-ブタジエンおよびポリ-1, 2-イソプレン構造あるいは、(メタ) アクリル酸のエステルまたはアミドの重合単位であって、それに特定の残基 ( $-\text{COOR}$  または  $-\text{CONHR}$  の R 基) が結合しているものが利用できる。上記特定の残基 (R 基) の例としては、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CR}_1=\text{CR}_2\text{R}_3$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CR}_1=\text{CR}_2\text{R}_3$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CR}_1=\text{CR}_2\text{R}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CR}_1=\text{CR}_2\text{R}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-\text{CR}_1=\text{CR}_2\text{R}_3$  および  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{X}$  ( $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$  はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子等)、炭素原子数が 1 ~ 20 のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ基であり、 $\text{R}_1$  と  $\text{R}_2$  または  $\text{R}_3$  は互いに結合して環を形成してもよく、 $n$  は 1 ~ 10 の整数であり、そして  $\text{X}$  はジシクロペンタジエニル残基である) を挙げることができる。エステル残基の具体例には、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (特開昭 64-17047 号公報記載のアリル (メタ) アクリレート of the ポリマーに相当)、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  および  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{X}$  ( $\text{X}$  はジシクロペンタジエニル残基) が含まれる。アミド残基の具体例には、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Y}$  ( $\text{Y}$  は 1-シクロヘキセニル残基) および  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  が含まれる。

### 【0031】

上記のエチレン性不飽和基を有する分散剤においては、その不飽和結合基にフリーラジカル (重合開始ラジカルまたは重合性化合物の重合過程の生長ラジカル) が付加し、分子間で直接、または重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、分子間に架橋が形成されて硬化する。あるいは、分子中の原子 (例えば不飽和結合基に隣接する炭素原子上の水素原子) がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、分子間に架橋が形成されて硬化する。

## 【0032】

側鎖に架橋性または重合性官能基を導入する方法としては、例えば特開平3-249653号公報等に記載の内容が挙げられる。

また、架橋性または重合性官能基の含有量としては、極性基含有重合単位以外の全ての重合単位を構成していてもよく、好ましくは分散剤全重合単位のうちの1~70質量%であり、特に好ましくは5~50質量%である。

## 【0033】

本発明に係る分散剤は、極性基含有の重合成分、架橋または重合性官能基を含有する重合成分以外の他の重合成分との共重合体であってもよい。他の重合成分としては、極性基含有の重合成分及び架橋または重合性官能基共重合成分に相当するモノマーと共重合可能なモノマーであれば特に限定はされず、分散安定性、形成皮膜の強度等種々の観点から選択される。好ましい例としては、メタアクリレート類、アクリレート類、カルボン酸ビニルエステル類、(メタ)アクリルアミド及びその誘導体類、スチレン及びその誘導体類、アクリロニトリル等が挙げられる。高分子分散剤中の他の重合性成分の割合は、全重合体成分中の5~95質量%が好ましく、より好ましくは30~85質量%である。他の重合成分を含む分散剤の具体例としては、例えば特開平11-153703号公報明細書中の段落番号「0023」~「0042」記載の内容が挙げられる。

## 【0034】

本発明に係る分散剤の重合形態は特に制限はないが、ブロック共重合体またはランダム共重合体であることが好ましい。更には、架橋または重合性官能基を含有の重合成分を含有する重合体ブロック(ブロックA)と極性基含有の重合成分を含有する重合体ブロック(ブロックB)とから構成されるAB型ブロック、A B A型ブロック、またはグラフト型のブロック共重合体が好ましい。このように分散剤がブロック共重合体であることにより、複合酸化物微粒子の超微粒子への分散化及び分散物の安定性の向上、及び硬化膜の膜強度の向上がより達成される。これは、分散溶媒中で高分子鎖が複合酸化物該微粒子にテール状に吸着するため、該微粒子への高分子の吸着が容易となること、重合体ブロック(ブロックA)の硬化反応が進行しやすくなること等によるものと推察される。

## 【0035】

上記ブロック共重合体は、従来公知のリビング重合反応法によって製造することができる。すなわち、イオン重合反応（例えば、有機金属化合物（例えばアルキルリチウム類、リチウムジイソプロピルアミド、アルキルマグネシウムハライド類等）、ヨウ化水素／ヨウ素系等）、ポルフィリン金属錯体を触媒とする光重合反応、グループ移動重合反応、ジチオカーバメント基を含有する化合物及び／またはザンテート基を含有する化合物を開始剤として光照射下での重合反応等、公知のいわゆるリビング重合反応により上記AB型、ABA型ブロック共重合体を合成できる。

## 【0036】

上記リビング重合反応は、例えば、P. Lutz, P. Masson et al, Polym. Bull. 12, 79 (1984)、B. C. Anderson, G. D. Andrews et al, Macromolecules, 14, 1601 (1981)、右手浩一、畑田耕一、高分子加工、36、366 (1987)、東村敏延、沢本光男、高分子論文集、46、189 (1989)、M. Kuroki, T. Aida, J. Am. Chem. Soc. 109, 4737 (1987)、D. Y. Sogah, W. R. Hertler et al, Macromolecules, 20, 1473 (1987)、大津隆行、高分子、37, 248 (1988)、檜森俊一、大津隆一、Polym. Rep. Jap. 37, 3508 (1988)等に記載の合成方法に従って合成することができる。

## 【0037】

また、上記AB型ブロック共重合体は、合成一官能性マクロモノマーを用いてラジカル重合反応してグラフト型共重合体を合成する方法（一官能性マクロモノマーの合成方法は、中條善樹、山下雄也「染料と薬品」、30, 232(1985)、上田明、永井進「化学と工業」、60, 57(1986)、P. F. Rempp & E. Franta, Advances in Polymer Science, 58, 1(1984)等の文献等に記載の方法に従う）、アゾビス高分子開始剤を用いてラジカル重合反応する方法（上田明、永井進「化学と工業」、60, 57(1986)等）等によっても合成することができる。

## 【0038】

分散剤の複合酸化物微粒子に対する使用量は、1～100質量%の範囲であることが好ましく、5～50質量%の範囲であることがより好ましく、10～40質量%であることが最も好ましい。また、分散剤は2種類以上を併用してもよい。

## 【0039】

## (分散媒体)

本発明の複合酸化物粒子の湿式分散に供する分散媒体は、沸点が50℃以上の液体を用いることが好ましい。更に、沸点が60℃～180℃の有機溶媒がより好ましい。

本発明で用いることのできる分散媒体の例としては、アルコール（例、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノアセテート等）、ケトン（例、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、乳酸エチル、等）、脂肪族炭化水素（例、ヘキサン、シクロヘキサン）、ハロゲン化炭化水素（例、メチルクロロホルム等）、芳香族炭化水素（例、ベンゼン、トルエン、キシレン等）、アミド（例、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、*n*-メチルピロリドン等）、エーテル（例、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル等）、エーテルアルコール（例、1-メトキシ-2-プロパノール、エチルセルソルブ、メチルカルビノール等）が挙げられる。単独での2種以上を混合して使用してもよい。好ましい分散媒体は、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ブタノールが挙げられる。

分散媒体は、複合酸化物粒子及び分散剤を含む全分散用組成物が5～50質量%となる割合で用いることが好ましい。更には、10～30質量%が好ましい。

この範囲において、分散が容易に進行し、得られる分散物は作業性良好な粘度の範囲となる。

## 【0040】

(高屈折率複合酸化物の超微粒子化)

本発明に係る高屈折率複合酸化物微粒子は、硬化性コーティング組成物中でその平均粒径が150nm以下の超微粒子状態で均一に分散される。このことにより、該硬化性コーティング組成物から形成される硬化膜は、光学特性が均一で透明な高屈折率硬化膜となる。

## 【0041】

上記高屈折率複合酸化物粒子を上記の範囲の超微粒子の大きさに分散するには、前記の分散剤と共に、平均粒径1mm未満のメディアを用いた湿式分散方法で分散して初めて達成される。

湿式分散機としては、サンドグライNDERミル(例、ピン付きビーズミル)、ダイノミル、高速インペラーミル、ペップルミル、ローラーミル、アトライター、コロイドミル等の従来公知のものが挙げられる。特に本発明の複合酸化物微粒子を超微粒子に分散するには、サンドグライNDERミル、ダイノミル、及び高速インペラーミルが好ましい。

## 【0042】

上記分散機と共に用いるメディアとしては、その平均粒径が1mm未満であり、平均粒径がこの範囲のメディアを用いることで上記の無機微粒子径が100nm以下となり、かつ粒子径の揃った超微粒子を得ることができる。メディアの平均粒径は、好ましくは0.8mm以下であり、より好ましくは0.1~0.5mmである。

また、湿式分散に用いられるメディアとしては、ビーズが好ましい。具体的には、ジルコニアビーズ、ガラスビーズ、セラミックビーズ、スチールビーズ等が挙げられ、耐久性と小粒子径であることから0.1~0.5mmのジルコニアビーズが特に好ましい。

## 【0043】

分散工程での分散温度は20~60℃が好ましく、より好ましくは25~45℃である。この範囲の温度で超微粒子に分散すると分散粒子の再凝集、沈殿等が生じない。これは、複合酸化物粒子への分散剤の吸着が適切に行われ、常温下で

の分散剤の粒子からの脱着等による分散安定不良とならないためと考えられる。

#### 【0044】

また、上記湿式分散の工程の前に、予備分散処理を実施してもよい。予備分散処理に用いる分散機の例には、ボールミル、三本ロールミル、ニーダーおよびエクストルーダーが含まれる。

#### 【0045】

本発明の湿式分散で製造された複合酸化物超微粒子は、分散媒体中でなるべく微細化されていることが好ましく、硬化性コーティング組成物中において、その重量平均粒子径は150 nm以下である。この範囲においてのみ、透明性を損なわない屈折率均一性に優れた高屈折率膜を形成できる。複合酸化物超微粒子の平均粒子径は、好ましくは5～150 nmであり、より好ましくは10～100 nmであり、さらに好ましくは10～80 nmである。

また、500 nm以上の平均粒子径の大粒子が含まれないことが好ましく全粒子の10%以下であることが好ましい。更には、300 nm以上の平均粒子径の粒子が10%以下であることが好ましい。

上記内容の複合酸化物超微粒子の形状は特に限定されないが、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状、短繊維状或は不定形状等が挙げられる。

#### 【0046】

また、本発明の高屈折率複合酸化物超微粒子は、これをコアとして無機化合物からなるシェルを有するコア/シェル構造の微粒子であっても好ましい。シェルとしては、Al、Si、Zrから選ばれる少なくとも1種の元素から成る酸化物が好ましい。具体的には、例えば特開2001-166104号公報記載の内容が挙げられる。

#### 【0047】

##### [硬化膜]

本発明の硬化膜は、上記した高屈折率複合酸化物超微粒子と被膜形成用硬化性化合物を少なくとも含有する硬化性コーティング組成物の塗布後、光及び／または熱により硬化され、均一薄膜として形成される。

本発明の硬化性コーティング組成物により形成される硬化膜は、高屈折率であ

ることが好ましく、その屈折率は1.85～2.50であり、1.90～2.30がより好ましい。

また、硬化膜のマトリックス中に存在する超微粒子の大きさは、平均粒径100nm以下であり、5～100nmが好ましく、10～100nmがより好ましい。特に10～80nmが最も好ましい。

#### 【0048】

(被膜形成用硬化性化合物)

被膜形成用硬化性化合物は、①硬化性有機バインダー並びに②加水分解可能な官能基を含有する有機金属化合物及び／又はその部分縮合物、の少なくともいずれかであることが好ましい。また、①及び②を併用することも好ましい。

#### 【0049】

①硬化性有機バインダー

硬化性有機バインダーとしては、

(イ) 従来公知の熱可塑性樹脂、

(ロ) 従来公知の反応性硬化性樹脂と硬化剤との組み合わせ、または

(ハ) バインダー前駆体（後述する硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーなど）と重合開始剤との組み合わせ、  
から形成されるバインダーが挙げられる。

上記（イ）、（ロ）または（ハ）のバインダー形成用成分と、高屈折率複合酸化物微粒子と分散剤を含有する分散液から高屈折率層形成用の塗布組成物が調製される。塗布組成物は、透明支持体上に塗布し、塗膜を形成した後、バインダー形成用成分に応じた方法で硬化され、高屈折率層が形成される。硬化方法は、バインダー成分の種類に応じて適宜選択され、例えば加熱及び光照射の少なくともいずれかの手段により、硬化性化合物（例えば、多官能モノマーや多官能オリゴマーなど）の架橋反応または重合反応を生起させる方法が挙げられる。なかでも、上記（ハ）の組み合わせを用いて光照射することにより硬化性化合物を架橋反応または重合反応させて硬化したバインダーを形成する方法が好ましい。

#### 【0050】

さらに、硬化膜中の硬化性有機バインダーを、膜の塗布と同時または塗布後に

、前述の分散剤と架橋反応または重合反応させることが好ましい。

このようにして作製した硬化膜中のバインダーは、例えば、前記した分散剤とバインダーの前駆体である硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーとが、架橋または重合反応し、バインダーに分散剤のアニオン性基が取りこまれた形となる。さらに、硬化膜中のバインダーは、アニオン性基が無機微粒子の分散状態を維持する機能を有するので、架橋または重合構造がバインダーに皮膜形成能を付与して、高屈折率複合酸化物微粒子を含有する硬化膜中の物理強度、耐薬品性、耐候性を改良することができる。

#### 【0051】

上記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩ビ酢ビ共重合体樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリメタアクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、イミド樹脂等が挙げられる。

また、上記硬化性有機バインダーとしては、熱硬化型及び／又は電離放射線硬化型樹脂を使用することが好ましい。熱硬化型樹脂には、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、珪素樹脂、ポリシロキサン樹脂、スピロアセタール樹脂等が挙げられる。電離放射線硬化型樹脂には、例えば、ラジカル重合性不飽和基（アクリロイルオキシ基、スチリル基、ビニルオキシ基等）及び／又はカチオン重合性基（エポキシ基、チオエポキシ基等）の官能基を有する樹脂で、例えば、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂、イミド樹脂等が挙げられる。

これらの反応硬化型樹脂に必要な応じて、架橋剤（エポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、ポリオール化合物、ポリアミン化合物、メラミン化合物等）、重合開始剤（アゾビス化合物、有機過酸化化合物、有機ハロゲン化合物、オニウム塩化合物、ケトン化合物等のUV光開始剤等）等の硬化剤、重合促進剤（有機金属化合物、酸化合物、塩基性化合物等）等の従来公知の化合物を加えて使用

することができる。具体的には、例えば、山下晋三、金子東助「架橋剤ハンドブック」(大成社、1981年)に記載の化合物が挙げられる。

#### 【0052】

バインダーの前駆体である光硬化性の多官能モノマー或多官能オリゴマーの官能基としては、ラジカル重合性のエチレン性不飽和結合基(例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニルオキシ基、スチリル基、アリル基等)、カチオン重合性基(例えば、エポキシ基、チオエポキシ基、オキセタニル基、ビニル基等)が挙げられる。

#### 【0053】

また、上記バインダー前駆体は分子内に2個以上の重合性基を含有する多官能モノマーまたはオリゴマーであることが好ましい。

分子内に2個以上の重合性基を含有する多官能モノマーとしては、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも2個有する化合物であることが好ましい。より好ましくは、分子中に2～6個の末端エチレン性不飽和結合を有する化合物である。

このような化合物群はポリマー材料分野において広く知られるものであり、本発明においては、これらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、またはそれらの混合物並びにそれらの共重合体などの化学的形態をもつことができる。

#### 【0054】

上記モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等)や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル類、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類との単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類及びチオール類との

置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

#### 【0055】

脂肪族多価アルコール化合物として、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、シクロヘキサジオール、シクロヘキサントリオール、イノシットール、シクロヘキサンジメタノール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセリン等が挙げられる。例えば、不飽和カルボン酸（クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、ビニルベンゼンカルボン酸等）とのモノ置換またはポリ置換の重合性化合物例として、特開 2001-139663 号公報明細書段落番号[0026]～[0027] 記載の化合物が挙げられる。

#### 【0056】

上記エステル類の他の例としては、例えば、ビニルメタクリレート、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、特公昭 46-27926 号、特公昭 51-47334 号、特開昭 57-196231 号記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開平 2-226149 号等記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平 1-165613 号記載のアミノ基を有するもの等も好適に用いられる。

#### 【0057】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミド類のモノマーの具体例としては、メチレンビスー（メタ）アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスー（メタ）アクリルアミド、ジエチレントリアミントリス（メタ）アクリルアミド、キシリレンビス（メタ）アクリルアミド、特公昭 54-21726 号記載のシクロヘキシレン構造を有するもの等を挙げることができる。

#### 【0058】

他にも、多官能モノマーの例としては、1 分子中に 2 個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物（特公昭 48-41708 号公報等）、ウレタ

ンアクリレート類（特公平2-16765号等）、エチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物（特公昭62-39418号等）、ポリエステルアクリレート類（特公昭52-30490号等））、更に、日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300～308頁（1984年）に記載の光硬化性モノマー及びオリゴマーも使用することができる。

以上のラジカル重合性の多官能モノマーは、二種類以上を併用してもよい。

#### 【0059】

カチオン重合性基を含有する化合物（以下、「カチオン重合性化合物」または「カチオン重合性有機化合物」とも称する）としては、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の存在下に活性エネルギー線を照射したときに重合反応及び／または架橋反応を生ずる化合物のいずれもが使用でき、代表例としては、エポキシ化合物、環状エーテル化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニルエーテル化合物などを挙げることができる。本発明では前記したカチオン重合性有機化合物のうちの1種を用いても2種以上を用いてもよい。

#### 【0060】

カチオン重合性基含有化合物としては、1分子中のカチオン重合性基の数は2～10個が好ましく、特に好ましくは3～5個である。該硬化剤の分子量は3000以下であり、好ましくは200～2000の範囲、特に好ましくは400～1500の範囲である。分子量が小さすぎると、皮膜形成過程での揮発が問題となり、大きすぎると、セルロースアシレートドープ組成物との相溶性が悪くなり好ましくない。

#### 【0061】

上記した脂肪族エポキシ樹脂としては、例えば、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートホモポリマー、コポリマーなどを挙げることができる。さらに、前記のエポキシ化合物以外にも、例えば、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン

酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエンなどを挙げることができる。

脂環式エポキシ化合物としては、少なくとも 1 個の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル、或いは不飽和脂環族環（例えば、シクロヘキセン、シクロペンテン、ジシクロオクテン、トリシクロデセン等）含有化合物を過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化して得られるシクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物等を挙げることができる。また、上記した芳香族エポキシ樹脂としては、例えば少なくとも 1 個の芳香核を有する 1 価または多価フェノール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のモノまたはポリグリシジルエーテルを挙げることができる。これらのエポキシド化合物として、例えば、特開平 11-242101 号明細書中の段落番号〔0084〕～〔0086〕記載の化合物、特開平 10-158385 号明細書中の段落番号〔0044〕～〔0046〕記載の化合物等が挙げられる。

これらのエポキシドのうち、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシド及び脂環式エポキシドが好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。本発明では、上記エポキシドの 1 種を単独で使用してもよいが、2 種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

#### 【0062】

上記環状チオエーテル化合物としては、上記のエポキシ環がチオエポキシ環となる化合物が挙げられる。

#### 【0063】

環状エーテルとしてのオキセタニル基を含有する化合物としては、分子中に含有されるオキセタニル基の数は 1～10、好ましくは 1～4 である。これらの化合物は、エポキシ基含有化合物と併用することが好ましい。

具体的には、例えば特開 2000-239309 号明細書中の段落番号〔0024〕～〔0025〕に記載の化合物等が挙げられる。

スピロオルソエステル化合物としては、例えば特表 2000-506908 号公報等に記載の化合物を挙げることができる。

ビニル炭化水素化合物としては、スチレン化合物、ビニル基置換脂環炭化水素

化合物（ビニルシクロヘキサン、ビニルビシクロヘプテン等）、前記ラジカル重合性モノマーで記載の化合物（V1が-0-に相当の化合物）、プロペニル化合物（Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 32, 2895 (1994) 記載等）、アルコキシアレン化合物（Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 33, 2493 (1995) 記載等）、ビニル化合物（Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 34, 1015 (1996)、特開2002-29162号等記載）、イソプロペニル化合物（Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 34, 2051 (1996) 記載等）等を挙げることができる。

2種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。

#### 【0064】

また、本発明の多官能性モノマーまたはオリゴマーは、上記のラジカル重合性基及びカチオン重合性基から選ばれる少なくとも各1種を少なくとも分子内に含有する化合物を用いることが好ましい。例えば、特開平8-277320号明細書中の段落番号【0031】～【0052】記載の化合物、特開2000-191737号明細書中の段落番号【0015】記載の化合物等が挙げられる。本発明に供される化合物は、これらの限定されるものではない。

#### 【0065】

上記したラジカル重合性化合物とカチオン重合性化合物とを、ラジカル重合性化合物：カチオン重合性化合物の質量比で、90：10～20：80の割合で含有していることが好ましく、80：20～30：70の割合で含有していることがより好ましい。

#### 【0066】

本発明のバインダー前駆体と組み合わせて用いられる重合開始剤は、特に限定されないが、熱重合開始剤、光重合開始剤等を用いることができる。

熱重合開始剤としては、従来公知の有機過酸化化合物、アゾビス化合物、後述

するオニウム化合物等が挙げられる。

上記有機過酸化化合物としては、例えば、特開 2 0 0 1 - 1 3 9 6 6 3 号明細書の段落番号 [ 0 0 1 9 ] に記載の化合物、上記メタロセン化合物としては、チタノセン化合物（特開平 5 - 8 3 5 8 8 号公報等）、鉄-アレーン錯体（特開平 1 - 1 5 2 1 0 9 号公報等）、上記ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、例えば、特公平 6 - 2 9 2 8 5 号、米国特許第 4, 6 2 2, 2 8 6 号等の各公報記載の化合物等、上記有機ホウ酸塩化合物としては、例えば、特許第 2 7 6 4 7 6 9 号、特開 2 0 0 2 - 1 1 6 5 3 9 号等の各公報、及び、Kunz, Martin "Rad Tech '98. Proceeding April 19 - 22, 1998, Chicago" 等に記載の化合物があげられ、他の有機ホウ素化合物として、特開平 6 - 3 4 8 0 1 1 号公報、特開平 7 - 1 2 8 7 8 5 号公報、特開平 7 - 1 4 0 5 8 9 号公報、特開平 7 - 3 0 6 5 2 7 号公報、特開平 7 - 2 9 2 0 1 4 号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯体等、上記スルホン化合物としては、特開昭 6 1 - 1 6 6 5 4 4 号公報に記載の一般式 (II) 及び一般式 (I II) で示される化合物等が挙げられる。

#### 【 0 0 6 7 】

光重合開始剤としては、光照射により、ラジカル若しくは酸を発生する化合物が好ましい。本発明において用いられる光重合開始剤は、極大吸収波長が 4 0 0 nm 以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、取り扱いを白灯下で実施することができる。

#### 【 0 0 6 8 】

本発明において、上記ラジカルを発生する化合物とは、光照射によりラジカルを発生し、重合性の不飽和基を有する化合物の重合を、開始、促進させる化合物を指す。

上記ラジカルを発生する化合物としては、公知の重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物などを、適宜、選択して用いることができる。

より具体的には、アミン化合物（特公昭 4 4 - 2 0 1 8 9 号公報記載）、有機ハロゲン化合物、カルボニル化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、

有機ホウ酸化合物、ジスルホン化合物等が挙げられる。中でも、カルボニル化合物が好ましい。また、ラジカルを発生する化合物は単独または2種以上を併用して用いることができる。

#### 【0069】

上記有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林等、「Bull Chem. Soc Japan」42、2924（1969）、米国特許第3,905,815号明細書、M. P. Hutt"Journal of Heterocyclic Chemistry"1 (No3), (1970)」等に記載の化合物が挙げられ、特に、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物：s-トリアジン化合物が挙げられる。より好適には、少なくとも一つのモノ、ジ、またはトリハロゲン置換メチル基がs-トリアジン環に結合したs-トリアジン誘導体が挙げられる。

#### 【0070】

他の有機ハロゲン化合物の例として、特開平5-27830号公報明細書中の段落番号【0039】～【0048】記載のケトン類、スルフィド類、スルホン類、窒素原子含有の複素環類等が挙げられる。

#### 【0071】

上記カルボニル化合物としては、例えば、「最新 UV硬化技術」60～62ページ（（株）技術情報協会刊、1991年）、特開平8-134404号明細書の段落番号【0015】～【0016】、同11-217518号明細書の段落番号【0029】～【0031】に記載の化合物、アセトフェノン系、ヒドロキシアセトフェノン系、ベンゾフェノン系、チオキサン系、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン化合物、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体、ベンジルジメチルケタール、アシルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。

#### 【0072】

これらのラジカル発生化合物は、一種のみを添加しても、二種以上を併用してもよい。添加量としては、光ラジカル重合性モノマーの全量に対し0.1～30

質量%、好ましくは0.5~25質量%、特に好ましくは1~20質量%で添加することができる。この範囲において、組成物の経時安定性が問題なく高い重合性となる。

### 【0073】

また、光照射により酸を発生する化合物（酸発生剤とも言う）としては、光カチオン重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、或いは、マイクロレジスト等に使用されている公知の酸発生剤等、公知の化合物及びそれらの混合物等が挙げられる。

上記酸発生剤としては、例えば、有機ハロゲン化合物、ジスルホン化合物、オニウム化合物が挙げられる。有機ハロゲン化合物、ジスルホン化合物のこれらの具体例は、前記ラジカルを発生する化合物の記載と同様のものが挙げられる。

### 【0074】

オニウム化合物としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、イミニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、アルソニウム塩、セレノニウム塩等が挙げられ、例えば特開2002-29162号明細書の段落番号〔0058〕~〔0059〕に記載の化合物等が挙げられる。特に好適に用いられる酸発生剤としては、オニウム塩が挙げられ、中でも、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、イミニウム塩が、光重合開始の光感度、化合物の素材安定性等の点から好ましい。

### 【0075】

オニウム塩の具体例としては、例えば、特開平9-268205号明細書の段落番号〔0035〕に記載のアミル化されたスルホニウム塩、特開2000-71366号明細書の段落番号〔0010〕~〔0011〕に記載のジアリールヨードニウム塩またはトリアリールスルホニウム塩、特開2001-288205号明細書の段落番号〔0017〕に記載のチオ安息香酸S-フェニルエステルのスルホニウム塩、特開2001-133696号明細書の段落番号〔0030〕~〔0033〕に記載のオニウム塩等が挙げられる。

### 【0076】

酸発生剤の他の例としては、特開2002-29162号明細書の段落番号〔

0059] ~ [0062] に記載の有機金属/有機ハロゲン化物、*o*-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、光分解してスルホン酸を発生する化合物（イミノスルフォネート等）等の化合物が挙げられる。

#### 【0077】

これらの酸発生剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの酸発生剤は、全重合性化合物の全質量100質量部に対し0.1~50質量%、好ましくは0.5~20質量%、特に好ましくは1~15質量%の割合で添加することができる。添加量が上記範囲であることが、組成物の安定性、重合反応性等から好ましい。

#### 【0078】

また、本発明の組成物が、ラジカル重合性有機化合物とカチオン重合性有機化合物を併用する場合には、その合計質量に対して、ラジカル重合開始剤を0.5~10質量%及びカチオン重合開始剤を1~10質量%の割合で含有していることが好ましい。より好ましくは、ラジカル重合開始剤を1~5質量%、及びカチオン重合開始剤を2~6質量%の割合で含有する。

光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の具体例として、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンを挙げることができる。市販の光増感剤としては、日本化薬（株）製のKAYACURE（DMBI, EPA）などが挙げられる。

光重合反応は、高屈折率硬化性組成物の塗布および乾燥後、紫外線照射により行うことが好ましい。

#### 【0079】

##### ②加水分解可能な官能基を含有する有機金属化合物

本発明の硬化膜の形成方法として、加水分解可能な官能基を含有する有機金属化合物及び/又はその部分加水分解物を用いてゾルゲル反応により塗布膜形成後に硬化膜を形成する方法も好ましい。有機金属化合物としては、Si、Ti、Zr、Al等を含む化合物が挙げられる。加水分解可能な官能基な基としては、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、水酸基が挙げられ、特に、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基が好ま

しい。

本発明に係る加水分解可能な官能基を含有する有機金属化合物は、好ましくは下記一般式で表される有機ケイ素化合物である。

【0080】

一般式 (1) :  $(R^a)_m - Si(X)_n$

一般式 (1) 式中、 $R^a$ は置換もしくは無置換のアルキル基もしくはアリール基を表す。 $X$ は、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子等）、 $OH$ 基、 $OR^b$ 基、 $OCOR^b$ 基を表す。但し、 $R^b$ は置換もしくは無置換のアルキル基を表す。 $m$ は0～3の整数を表す。 $n$ は1～4の整数を表す。 $m$ と $n$ の合計は4である。

【0081】

$R^a$ は、置換もしくは無置換の炭素数1～30脂肪族基もしくは炭素数6～14のアリール基であることが好ましい。脂肪族基としては、好ましくは炭素数1～18（例えば、アメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ベンジル基、フェネチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル、ヘキセニル基、デセニル基、ドデセニル基等）等が挙げられる。より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは1～8のものである。アリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル等が挙げられ、好ましくはフェニル基である。

【0082】

上記置換基としては特に制限はないが、ハロゲン（フッ素、塩素、臭素等）、水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、エポキシ基、アルキル基（メチル、エチル、*i*-プロピル、プロピル、*t*-ブチル等）、アリール基（フェニル、ナフチル等）、芳香族ヘテロ環基（フリル、ピラゾリル、ピリジル等）、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ、*i*-プロポキシ、ヘキシルオキシ等）、アリールオキシ（フェノキシ等）、アルキルチオ基（メチルチオ、エチルチオ等）、アリールチオ基（フェニルチオ等）、アルケニル基（ビニル、1-プロペニル等）、アルコキシシリル基（トリメトキシシリル、トリエトキシシリル等）、アシルオキシ基（アセトキシ、（メタ）アクリロイル等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（フェノ

キシカルボニル等)、カルバモイル基(カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N, N-ジメチルカルバモイル、N-メチル-N-オクチルカルバモイル等)、アシルアミノ基(アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、アクリルアミノ、メタクリルアミノ等)等が好ましい。

#### 【0083】

これらのうちで更に好ましくは水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、エポキシ基、アルキル基、アルコキシシリル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基であり、特に好ましくはエポキシ基、重合性のアシルオキシ基((メタ)アクリロイル)、重合性のアシルアミノ基(アクリルアミノ、メタクリルアミノ)である。またこれら置換基は更に置換されていてもよい。

#### 【0084】

R<sup>b</sup>は、置換もしくは無置換のアルキル基を表す。アルキル基中の置換基としてはR<sup>a</sup>で挙げたものと同じものを用いることができる。

mは0~3の整数を表す。nは1~4の整数を表す。mとnの合計は4である。mとして好ましくは0、1、2であり、特に好ましくは1である。

#### 【0085】

一般式(1)の化合物の含有量は、硬化膜の全固形分の1~90質量%が好ましく、より好ましくは2~80質量%、特に好ましくは5~50質量%である。

一般式(1)の化合物の具体例としては、例えば特開2001-166104号公報段落番号[0054]~[0056]記載の化合物が挙げられる。

#### 【0086】

上記の有機金属化合物の加水分解・縮合反応は、触媒存在下で行われることが好ましい。触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸類、シュウ酸、酢酸、ギ酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸などの有機酸類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアなどの無機塩基類、トリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基類、トリイソプロポキシアリミニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトラブトキシチタネートなどの金属アルコキシド類、 $\beta$ -ジケトン類或いは $\beta$ -ケトエステル類の金属キレート化合物類等が挙げられる。具体的には、例えば特開2000-275403号公報中の段落番号[

0071] ~ [0083] 記載の化合物等が挙げられる。

【0087】

これらの触媒化合物の硬化性コーティング組成物中の割合は、出発原料である有機金属化合物に対し、0.01~50質量%、好ましくは0.1~30質量%、さらに好ましくは0.5~10質量%である。反応条件は有機シラン化合物の反応性により適宜調節されることが好ましい。

【0088】

本発明の硬化膜において、バインダーは、さらにシラノール基を有することが好ましい。バインダーがさらにシラノール基を有することで、硬化膜の物理強度、耐薬品性、耐候性がさらに改良される。

シラノール基は、例えば、高屈折率層形成用の塗布組成物を構成するバインダー形成成分として、バインダー前駆体（硬化性の多官能モノマー或多官能オリゴマー等）や重合開始剤、高屈折率複合酸化物微粒子の分散液に含有される分散剤と共に、架橋または重合性官能基を有する一般式（1）で表される化合物を該塗布組成物に配合し、この塗布組成物を透明支持体上に塗布して上記の分散剤、多官能モノマー或多官能オリゴマー、一般式（1）で表される化合物を架橋反応または重合反応させることによりバインダーに導入することができる。

シラノール基を有する繰り返し単位を含む場合、その割合は、2~98mol%であることが好ましく、4~96mol%であることがさらに好ましく、6~94mol%であることが最も好ましい。

【0089】

本発明に用いられる被膜形成用硬化性化合物は、本発明の複合酸化物微粒子の分散状態を維持もしくは良好とすることから特定の極性基を有することも好ましい。特定の極性基としては、アニオン性基、或いはアミノ基または四級アンモニウム基が挙げられる。アニオン性基、アミノ基及び四級アンモニウム基としては、前記の分散剤の極性基と同様のものが挙げられる。

上記特定の極性基を有するバインダーを含有する硬化膜は、特定の極性基を有するモノマーを硬化性コーティング組成物に添加し、この組成物を透明支持体上に塗布して前述の分散剤、多官能モノマー或多官能オリゴマー、加水分解性官能

基含有有機金属化合物等と架橋反応、または、重合反応させることにより形成することができる。

#### 【0090】

特定の極性基を有するモノマーは、硬化性コーティング組成物の中で高屈折率複合酸化物微粒子の分散助剤として機能する。さらに、塗布後、特定の極性基を有するモノマーは、分散剤、多官能モノマー、多官能オリゴマー等とともに架橋反応及び／又は重合反応させてバインダーを形成することで、該微粒子の良好な分散性を維持し、物理強度、耐薬品性、耐候性に優れた硬化膜を得ることができる。

硬化性コーティング組成物の塗布と同時または塗布後に、架橋または重合反応によってバインダーを形成すれば、硬化膜の塗布前にこれらのモノマーを有効に機能させることができる。

特定の極性基としてアミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーの分散剤に対する使用量は、0.5～50質量%であることが好ましく、さらに好ましくは1～30質量%である。

#### 【0091】

また、本発明に用いられる被膜形成用硬化性化合物として、前記した硬化性有機バインダー、有機金属化合物及び／又はその部分加水分解物の他に、公知の架橋性基または重合性基を含有する有機ポリマーが挙げられる。このようなポリマーを用いると、膜形成後、硬化膜中のポリマー主鎖は架橋または重合している構造となる。ポリマーの主鎖の例には、ポリオレフィン（飽和炭化水素から成る）、ポリエーテル、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミン、ポリアミドおよびメラミン樹脂等が含まれる。中でも、ポリオレフィン主鎖、ポリエーテル主鎖、ポリウレア主鎖が好ましく、不飽和重合性基の付加重合反応により得られるポリオレフィン主鎖、ポリエーテル主鎖がさらに好ましい。硬化前の有機ポリマーとしての質量平均分子量は $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ が好ましく、より好ましくは $3 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ である。

#### 【0092】

上記有機ポリマーは、前記分散剤の項で記載した内容と同様の特定の極性基を

有する繰り返し単位と、架橋または重合構造を有する繰り返し単位とを有する共重合体であることが好ましい。ポリマー中の極性基を有する繰り返し単位の割合は、全繰り返し単位中の 0.5～95 質量%であることが好ましい。さらに好ましくは 3～80 質量%であることが、5～50 質量%であることが最も好ましい。繰り返し単位は、二つ以上の同じでも異なってもよい極性基を有していてもよい。

#### 【0093】

なお、有機ポリマーにおいて、前記のシラノール基、アニオン性基、アミノ基、四級アンモニウム基が、特定の極性基を有する繰り返し単位あるいは架橋または重合構造を有する繰り返し単位に含まれていても、同様の効果が得られる。

有機ポリマー中の架橋または重合構造を有する繰り返し単位の割合は、5～99 質量%であることが好ましく、10～90 質量%であることがさらに好ましく、15～80 質量%であることが最も好ましい。

#### 【0094】

本発明の高屈折率硬化性コーティング組成物は、更に用途・目的によって適宜他の化合物を添加することができる。例えば、高屈折率硬化膜の上に低屈折率層を有する場合、高屈折率層の屈折率は透明支持体の屈折率より高いことが好ましいことから、高屈折率層に、芳香環、フッ素以外のハロゲン化元素（例えば、Br, I, Cl 等）、S, N, P 等の原子を含む硬化性化合物を架橋または重合反応して得られる化合物も、バインダーに含まれる化合物の一つとして好ましく用いることができる。

更には、樹脂、界面活性剤、帯電防止剤、カップリング剤、増粘剤、着色防止剤、着色剤（顔料、染料）、消泡剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、接着付与剤、重合禁止剤、酸化防止剤、表面改質剤、導電性の金属微粒子、などを添加することもできる。

#### 【0095】

（透明支持体）

透明支持体としては、プラスチックフィルムであることが好ましい。透明支持体の膜厚は、特に限定されるものではないが、膜厚は 1～300  $\mu\text{m}$  がよく、好

ましくは $30 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $40 \sim 120 \mu\text{m}$ である。透明支持体の光透過率は、 $80\%$ 以上であることが好ましく、 $86\%$ 以上であることがさらに好ましい。透明支持体のヘイズは、 $2.0\%$ 以下であることが好ましく、 $1.0\%$ 以下であることがさらに好ましい。透明支持体の屈折率は、 $1.4 \sim 1.7$ であることが好ましい。

透明支持体としてのプラスチックフィルムは、例えば、セルロースエステル（例、セルロースアシレート、ニトロセルロース等）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート）、ポリスチレン（例、シンジオタクチックポリスチレン）、ポリオレフィン（例、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレートおよびポリエーテルケトン等が挙げられる。セルロースアシレート、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートが好ましく、特に、液晶表示装置に用いる場合、セルロースアシレートであることが好ましい。

#### 【0096】

透明支持体がセルロースアシレートフィルムの場合、セルロースアシレートを溶剤に溶解することにより調整したセルロースアシレートドープを単層流延、複数層共流延の何れかの流延方法により作製したセルロースアシレートフィルムが好ましい。製膜方法としては、例えば発明協会公開技法（公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）の22頁～30頁等に記載の方法を用いることができる。

透明支持体には、用途に応じた種々の添加剤（例えば、可塑剤、微粒子、紫外線防止剤、劣化防止剤、光学異方性コントロール剤、剥離剤、赤外線吸収剤等）を添加してもよい。これら添加剤の添加量は、透明支持体の $0.01 \sim 20$ 質量%であることが好ましく、更に $0.05 \sim 10$ 質量%が好ましい。また、これらの詳細は、発明協会公開技法（公技番号 2001-1745、2001年3月

15日発行、発明協会)の16頁~22頁に詳細に記載されている素材が好ましく用いられる。

#### 【0097】

透明支持体は、表面処理を施されていてもよい。表面処理の例には、薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線照射処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、酸処理、オゾン酸化処理等、及びアルカリ処理が含まれる。グロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ放電処理、アルカリ処理および火焰処理が好ましく、グロー放電処理、コロナ放電処理、及びアルカリ処理が特に好ましい。

#### 【0098】

(硬化膜の形成)

本発明の硬化膜は、前記透明支持体上に直接、または、他の層を介して構築することが好ましい。

本発明において、硬化膜は、透明支持体フィルム上に本発明の硬化性コーティング組成物をディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法やエクストルージョンコート法等の公知の薄膜形成方法で塗布し、乾燥、光及び/または熱照射することにより作製することができる。好ましくは、光照射による硬化が、迅速硬化から有利である。更には、光硬化処理の後半で加熱処理することも好ましい。

光照射に用いられる紫外線光の光源としては、超高压、高压、中压、低压の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、メタルハライド灯、キセノン灯、太陽光等が挙げられる。波長350~420nmの入手可能な各種レーザー光源をマルチビーム化照射等が挙げられる。

#### 【0099】

硬化膜の形成において、電離放射線硬化性化合物の架橋反応または重合反応は、酸素濃度が10体積%以下の雰囲気で実施することが好ましい。酸素濃度が10体積%以下の雰囲気で形成することにより、硬化膜の物理強度、耐薬品性、耐候性、更には、この硬化膜と隣接する層との接着性を改良することができる。

該酸素濃度は6体積%以下であることがより好ましく、4体積%以下であることが更に好ましい。特に好ましくは酸素濃度が2体積%以下、最も好ましくは1体積%以下である。

酸素濃度を10体積%以下にする手法としては、大気（窒素濃度約79体積%、酸素濃度約21体積%）を別の気体で置換することが好ましく、好ましくは窒素で置換（窒素パージ）することである。

#### 【0100】

本発明の硬化膜の膜厚は用途により適切に設計することができる。本発明の硬化膜を後述する反射防止膜として用いる場合、30～200nmが好ましく、より好ましくは50～170nm、特に好ましくは60～150nmである。本発明の硬化膜がハードコート層を兼ねる場合、0.5～10 $\mu$ mが好ましく、より好ましくは1～7 $\mu$ m、特に好ましくは2～5 $\mu$ mである。また、本発明の硬化膜は、後述する平均粒径0.2～10 $\mu$ mの粒子を含有させて防眩機能を付与した防眩層を兼ねることもできる。

#### 【0101】

本発明の硬化膜の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

また、JIS K5400に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

硬化膜のヘイズは、防眩機能を付与する粒子を含有しない場合、低いほど好ましい。5%以下であることが好ましく、さらに好ましくは3%以下、特に好ましくは1%以下である。

#### 【0102】

##### [反射防止膜]

本発明の硬化膜は、反射防止膜を形成するのに好適に利用できる。より具体的には、本発明の硬化膜は、光透過性を有し且つ互いに屈折率の異なる層（光透過層）を二層以上積層してなる多層型反射防止膜のうちの一層として用いることができる。

すなわち、本発明の硬化膜は、主として高屈折率層あるいは中屈折率層として用いられ、高屈折率ハードコート層あるいは高屈折率防眩性層としても用いることもできる。なお、多層型反射防止膜においては、最も屈折率の高い層を高屈折率層と称し、最も屈折率の低い層を低屈折率層と称し、それ以外の中間的な屈折率を有する層を中屈折率層と称する。従って、反射防止膜の中屈折率層は、本発明の硬化性コーティング組成物から形成された高屈折率の被膜から構成されたものであってもよい。

本発明の反射防止膜は、防眩機能を持たない場合、ヘイズは低いほど好ましい。反射防止膜が防眩機能を有する場合、ヘイズは、0.5～50%であることが好ましく、1～40%であることがさらに好ましく、1～30%であることが最も好ましい。

#### 【0103】

##### (低屈折率層)

また、低屈折率層の屈折率は1.20～1.55であることが好ましい。より好ましくは1.30～1.50、より好ましくは1.35～1.48、さらに好ましくは1.40～1.48である。

低屈折率層が最外層の下層に位置する場合、低屈折率層は塗布法または気相法（真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等）により形成することができる。安価に製造できる点で、塗布法が好ましい。低屈折率層の膜厚は、30～200nmであることが好ましく、50～150nmであることがさらに好ましく、60～120nmであることが最も好ましい。

低屈折率層のヘイズは、防眩機能を付与する粒子を含有しない場合、低いほど好ましい。ヘイズ値は、5%以下であることが好ましく、3%以下であることがより好ましく、1%以下であることがさらに好ましい。

低屈折率層の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験でH以上であることが好ましく、2H以上であることがより好ましく、3H以上であることがさらに好ましい。また、JIS K5400に従うテーパー試験での摩耗量、表面の動摩擦係数、水との接触角は、最外層と同様の性能が好ましい。

なお、低屈折率層が後述する最外層の下層に位置する場合、低屈折率層はケイ

素化合物を含むことが好ましい。

#### 【0104】

(ハードコート層)

ハードコート層は、反射防止膜に物理強度を付与するために、透明支持体の表面に設ける。特に、透明支持体と前記高屈折率層の間に設けることが好ましい。

ハードコート層は、光及び／または熱の硬化性化合物の架橋反応または重合反応により形成されることが好ましい。例えば、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリウレタン（メタ）アクリレート、多官能モノマーや多官能オリゴマー或いは加水分解性官能基含有の有機金属化合物を含む塗布組成物を透明支持体上に塗布し、硬化性化合物を架橋反応または重合反応させることにより形成することができる。

硬化性化合物に含まれる硬化性官能基としては、光重合性官能基が好ましく、また加水分解性官能基含有の有機金属化合物は有機アルコキシシリル化合物が好ましい。

これらの化合物の具体例としては、硬化性コーティング組成物で例示したものが挙げられる。

#### 【0105】

ハードコート層は、一次粒子の平均粒径が300 nm以下の無機微粒子を含有することが好ましい。より好ましくは10～150 nmの無機微粒子であり、さらに好ましくは20～100 nmの無機微粒子である。ここで、平均粒径は質量平均径である。一次粒子の平均粒径を200 nm以下にすることで透明性を損なわないハードコート層を形成できる。

無機微粒子はハードコート層の硬度を高くすると共に、塗布層の硬化収縮を抑える機能がある。また、ハードコート層の屈折率を制御する目的にも添加される。

#### 【0106】

ハードコート層の具体的な構成組成物としては、例えば特開2002-144913号公報、同2000-9908号公報、WO0/46617号公報等に記載の内容のものが挙げられる。

ハードコート層における無機微粒子の含有量は、ハードコート層の全質量に対し10～90質量%であることが好ましく、より好ましくは15～80質量%である。

前記したように、前記高屈折率層はハードコート層を兼ねることができる。高屈折率層がハードコート層を兼ねる場合、硬化膜で記載した手法を用いて高屈折率複合酸化物微粒子を微細に分散した超微粒子をハードコート層に含有させて形成することが好ましい。

#### 【0107】

さらに、ハードコート層は、後述する平均粒径0.2～10 $\mu$ mの粒子を含有させて防眩機能を付与した防眩層を兼ねることもできる。

ハードコート層の膜厚は用途により適切に設計することができる。ハードコート層の膜厚は、0.2～10 $\mu$ mであることが好ましく、より好ましくは0.5～7 $\mu$ m、特に好ましくは0.7～5 $\mu$ mである。

ハードコート層の表面硬度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

また、JIS K5400に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

#### 【0108】

(最外層)

本発明の反射防止膜上に、耐擦傷性、防汚性を有する最外層を構築することが好ましい。耐擦傷性を向上させる手段としては表面の滑り性付与が有効であり、最外層中にシリコンやフッ素の導入する等、公知の手段を適用できる。

#### 【0109】

最外層中にフッ素を導入する手段としては、含フッ素化合物を用いることが好ましい。含フッ素化合物の屈折率は1.35～1.50であることが好ましい。より好ましくは1.36～1.47である。また、含フッ素化合物はフッ素原子を35～80質量%の範囲で含むことが好ましい。

含フッ素化合物には、含フッ素ポリマー、含フッ素界面活性剤、含フッ素エー

テル、含フッ素シラン化合物等が挙げられる。具体的には、例えば特開平 9-222503 号公報明細書段落番号 [0018] ~ [0026]、同 11-38202 号公報明細書段落番号 [0019] ~ [0030]、同 2001-40284 号公報明細書段落番号 [0027] ~ [0028] 等の記載の化合物等が挙げられる。

#### 【0110】

含フッ素ポリマーとしては、フッ素原子を含む繰り返し構造単位、架橋性若しくは重合性の官能基を含む繰り返し構造単位、それ以外の置換基からなる繰り返し構造単位からなる共重合体が好ましい。架橋性若しくは重合性の官能基は、前記の硬化性コーティング組成物に含まれるものと同様のものが挙げられる。

その他の繰り返し構造単位としては、塗布溶剤可溶化のために炭化水素系共重合成分が好ましく、50%程度導入したフッ素系ポリマーが好ましい。この際には、シリコン化合物と組み合わせることが好ましい。

シリコン化合物としては、ポリシロキサン構造を有し、高分子鎖中に硬化性官能基あるいは重合性官能基を含有して、膜中で橋かけ構造を有する化合物が好ましい。例えば、上市品のサイラプレーン（チッソ（株）製等）等の反応性シリコン、特開平 11-258403 号公報に記載のポリシロキサン構造の両末端にシラノール基含有の化合物等が挙げられる。

架橋または重合性基を有する含フッ素ポリマーの架橋または重合反応は、最外層を形成するための塗布組成物を塗布と同時にまたは塗布後に光照射や加熱することにより実施することが好ましい。重合開始剤、増感剤等としては、前記硬化性コーティング組成物と同様のものが挙げられる。

#### 【0111】

また、最外層は、シランカップリング剤（例えば、前記の一般式（1）の化合物等）と特定のフッ素含有炭化水素基含有のシランカップリング剤とを縮合反応で硬化するゾルゲル硬化膜であることも好ましい。

例えば、ポリフルオロアルキル基含有シラン化合物またはその部分加水分解縮合物（特開昭 58-142958 号公報、同 58-147483 号公報、同 58-147484 号公報等記載の化合物）、特開平 9-157582 号公報記載の

パーフルオロアルキル基含有シランカップリング剤、フッ素含有長鎖基であるポリ「パーフルオロアルキルエーテル」基を含有するシリル化合物（特開 2000-117902 号公報、同 001-48590 号公報、同 2002-53804 号公報記載の化合物等）等が挙げられる。

ここで併用できる触媒としては、前記硬化膜で記載の化合物が挙げられる。

#### 【0112】

最外層は、上記以外の添加剤として充填剤（例えば、無機微粒子や有機微粒子等）、シランカップリング剤、滑り剤（ジメチルシリコンなどのシリコン化合物等）、界面活性剤等を含有することができる。特に、無機微粒子、シランカップリング剤、滑り剤を含有することが好ましい。

無機微粒子としては、二酸化珪素（シリカ）、含フッ素粒子（フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム）等の低屈折率化合物が好ましい。特に好ましいには二酸化珪素（シリカ）である。無機微粒子の一次粒子の質量平均径は、1～150 nm であることが好ましく、1～100 nm であることがさらに好ましく、1～80 nm であることが最も好ましい。最外層において無機微粒子は、より微細に分散されていることが好ましい。無機微粒子の形状は米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状、短繊維状、リング状、あるいは不定形状であることが好ましい。

本発明の最外層は、表面の動摩擦係数が 0.25 以下であることが好ましい。ここで記載した動摩擦係数は、直径 5 mm のステンレス剛球に 0.98 N の荷重をかけ、速度 60 cm/分 で表面を移動させたときの、表面と直径 5 mm のステンレス剛球の間の動摩擦係数をいう。好ましくは 0.17 以下であり、特に好ましくは 0.15 以下である。

また、最表面の水に対する接触角が 90° 以上であることが好ましい。更に好ましくは 95° 以上であり、特に好ましくは 100° 以上である。

#### 【0113】

なお、最外層は前記の低屈折率層を兼ねてもよいし、別々に設けられていてもよい。別々に設けられている場合、低屈折率層は最外層の下層に位置することができる。

## 【0114】

(反射防止膜のその他の層)

より優れた反射防止性能を有する反射防止膜を作製するために、透明支持体と高屈折率層の間に、高屈折率層の屈折率と透明支持体の屈折率の間の屈折率を有する中屈折率層を設けることが好ましい。

中屈折率層は、本発明の硬化膜（高屈折率層）に関して記載したことと同様な方法で作製することが好ましく、その屈折率の調整は被膜中の無機微粒子の含有率を制御することにより行うことができる。

反射防止膜には、以上に述べた以外の層を設けてもよい。例えば、接着層、シールド層、滑り層、帯電防止層、プライマー層等を設けてもよい。シールド層は電磁波や赤外線を遮蔽するために設けられる。

## 【0115】

また、反射防止膜を液晶表示装置に適用する場合、視野角特性を改良する目的で、平均粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の粒子を添加したアンダーコート層を新たに構築することができる。ここでいう平均粒径は、二次粒子（粒子が凝集していない場合は一次粒子）の質量平均径である。粒子の平均粒径は、好ましくは $0.2 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.3 \sim 4.0 \mu\text{m}$ である。また、この粒子としては、後述する防眩層に用いられる無機粒子と有機粒子が挙げられる。

粒子の屈折率は $1.35 \sim 1.80$ であることが好ましく、より好ましくは $1.40 \sim 1.75$ である。

アンダーコート層は、ハードコート層と透明支持体の間に構築することが好ましい。また、ハードコート層を兼ねることもできる。

アンダーコート層に平均粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の粒子を添加した場合、アンダーコート層のヘイズは、 $3 \sim 60\%$ であることが好ましい。より好ましくは、 $5 \sim 50\%$ である。

## 【0116】

(反射防止膜の形成法)

本発明において反射防止膜を構成する各層は、塗布により形成したものが好ましい。塗布で形成する場合、各層は前記の硬化膜で記載の塗布方法により作製す

ることができる。また、2層以上を同時に塗布してもよい（例えば、原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店(1973)等に記載）。塗布法としては、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法が好ましい。

また、反射防止膜の各層には、更に用途・目的によって、樹脂、分散剤、界面活性剤、帯電防止剤、増粘剤、着色防止剤、着色剤（顔料、染料）、消泡剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、接着付与剤、重合禁止剤、酸化防止剤、表面改質剤等を添加することができる。

#### 【0117】

（反射防止膜の表面凹凸）

本発明の反射防止膜は、本発明の硬化膜層（高屈折率層、中屈折率層等）を有する側の表面に凹凸を形成し、防眩性を付与することもできる。

防眩性は表面の平均表面粗さ（ $R_a$ ）と相関している。表面の凹凸は100  $\text{cm}^2$ の面積の中からランダムに1  $\text{mm}^2$ を取り出し、取り出した表面の1  $\text{mm}^2$ の面積当たりに対し、平均表面粗さ（ $R_a$ ）が0.01～0.4  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは0.03～0.3  $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは0.05～0.25  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは0.07～0.2  $\mu\text{m}$ である。

平均表面粗さ（ $R_a$ ）に関しては、テクノコンパクトシリーズ⑥（表面粗さの測定・評価法、著者；奈良次郎、発行所；（株）総合技術センター）に記載されている。

#### 【0118】

本発明の反射防止膜の表面の凹と凸の形状は、原子間力顕微鏡（AFM）により評価することが出来る。

表面の凹凸の形成法としては公知の手法が用いられる。本発明では、膜の表面に高い圧力で凹凸の形状を有する版を押し当てる（例えば、特開2000-329905号公報に記載のエンボス加工）ことにより形成する手法、また反射防止膜上のいずれかの層に粒子を含有させて防眩層とし、反射防止膜の表面に凹凸を形成する手法が好ましい。

反射防止膜のいずれかの層に粒子を含有させて防眩層を形成する場合、防眩層

に用いる粒子としては、平均粒径が $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ の粒子が好ましい。ここでいう平均粒径は、二次粒子（粒子が凝集していない場合は一次粒子）の質量平均径である。

粒子としては、無機粒子と有機粒子が挙げられる。これらの具体例としては、例えば特開 2001-33625 号公報明細書段落番号 [0014] に記載の化合物が挙げられる。

粒子の屈折率は $1.35 \sim 1.80$ であることが好ましく、より好ましくは $1.40 \sim 1.75$ 、さらに好ましくは $1.45 \sim 1.75$ である。

防眩性を付与する粒子は、反射防止膜上に構築されたいずれかの層に含有させることができ、好ましくはハードコート層、低屈折率層、高屈折率層であり、特に好ましくはハードコート層、高屈折率層である。複数の層に添加してもよい。

#### 【0119】

##### [反射防止膜の構成]

本発明に係る高屈折率膜は、光透過性を有し、かつ互いに屈折率の異なる層（光透過層）を二層以上積層してなる多層型反射防止膜のうちの一層あるいは二層以上を形成して成る。

二層積層から成る反射防止膜は、透明支持体、高屈折率層、低屈折率層（最外層）の順序の層構成を有する。透明支持体、高屈折率層及び低屈折率層は以下の関係を満足する屈折率を有する。

高屈折率層の屈折率  $>$  透明支持体の屈折率  $>$  低屈折率層の屈折率

また、透明支持体と高屈折率層の間に、ハードコート層を設けてもよい。更には、前記のような高屈折率ハードコート層或いは防眩性高屈折率層と低屈折率層からなってもよい。

#### 【0120】

少なくとも三層積層から成る反射防止膜は、透明支持体、中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層（最外層）の順序の層構成を有する。透明支持体、中屈折率層、高屈折率層及び低屈折率層は、以下の関係を満足する屈折率を有することが好ましい。

高屈折率層の屈折率  $>$  中屈折率層の屈折率  $>$  透明支持体の屈折率  $>$  低屈折率層

の屈折率

また、透明支持体と中屈折率層の間に、ハードコート層を設けてもよい。更には、前記のような中屈折率ハードコート層、高屈折率層及び低屈折率層からなってもよい。

このような多層構成における各層は、特開2001-188104号公報に記載されているよう各層の膜厚と可視光波長の関係をそれぞれ満足することがより優れた反射防止性能を有する反射防止膜を作製できる点で好ましい。

また、低屈折率層が無機化合物層からなる場合には、前記の防汚性の層（最外層）を最上層として設けることが好ましい。

【0121】

[偏光板]

本発明の好ましい偏光板は、偏光膜の保護フィルム（偏光板用保護フィルム）の少なくとも一方として、本発明の反射防止膜を有する。偏光板用保護フィルムは、上記のように、高屈折率層を有する側とは反対側の透明支持体の表面、すなわち偏光膜と貼り合わせる側の表面の水に対する接触角が $40^{\circ}$ 以下であることが好ましい。

本発明の反射防止膜を偏光板用保護フィルムとして用いることにより、反射防止機能を有する偏光板が作製でき、大幅なコスト削減、表示装置の薄手化が可能となる。

また、本発明の反射防止膜を偏光板用保護フィルムの一方に、後述する光学異方性のある光学補償フィルムを偏光膜の保護フィルムのもう一方に用いた偏光板を作製することにより、さらに、液晶表示装置の明室でのコントラストを改良し、上下左右の視野角が非常に広げることができる偏光板を作製できる。

【0122】

(偏光板用保護フィルム)

本発明の反射防止膜を偏光膜の保護フィルム（偏光板用保護フィルム）として用いる場合、高屈折率層を有する側とは反対側の透明支持体の表面、すなわち偏光膜と貼り合わせる側の表面を表面処理して、その表面の水に対する接触角が $40^{\circ}$ 以下として、偏光膜との接着性を充分とすることが好ましい。

本発明の反射防止膜の透明支持体の表面の親水化処理は、公知の方法（前記した支持体表面処理で例示の内容等）で行うことができる。例えば、アルカリ液の中に透明支持体、または、反射防止膜を適切な時間浸漬或いはアルカリ液を塗布して鹼化処理するのが好ましい。

アルカリ液及び処理方法については、特開 2002-82226 号公報、WO 02/46809 号公報に記載の内容が挙げられる。鹼化処理のフィルム表面の水に対する接触角が  $45^{\circ}$  以下になるように実施することが好ましい。

偏光板用保護フィルムは、透明支持体の親水化された表面を偏光膜と接着させて使用する。この場合、透明支持体としては、トリアセチルセルロースフィルムを用いることが特に好ましい。

#### 【0123】

本発明における偏光板用保護フィルムを作製する手法としては、下記 2 つの手法が挙げられる。

- (1) 鹼化処理した透明支持体の一方の面に上記の各層（例、高屈折率層、ハードコート層、最外層など）を塗設する手法。
- (2) 透明支持体の一方の面に上記の各層（例、高屈折率層、ハードコート層、低屈折率層、最外層など）を塗設した後、偏光膜と貼り合わせる側を鹼化処理する手法。

さらにまた、反射防止膜の偏光膜と貼り合わせる側の透明支持体の表面に鹼化処理液を塗布して、偏光膜と貼り合わせる側を鹼化処理することもできる。

#### 【0124】

偏光板用保護フィルムは、光学性能（反射防止性能、防眩性能など）、物理性能（耐擦傷性など）、耐薬品性、防汚性能（耐汚染性など）、耐候性（耐湿熱性、耐光性）において、本発明の反射防止膜で記載した性能を満足することが好ましい。

#### 【0125】

（光学補償フィルム）

光学補償フィルム（位相差フィルム）は、液晶表示画面の視野角特性を改良することができる。

光学補償フィルムとしては、公知のものを用いることができるが、視野角を広げるといふ点では、特開 2001-100042 号に記載されているディスコティック構造単位を有する化合物からなる光学異方性層を有し、該ディスコティック化合物と支持体とのなす角度が層の深さ方向において変化していることを特徴とする光学補償フィルムが好ましい。

また、上記角度は光学異方性層の支持体面側からの距離の増加とともに増加していることが好ましい。

#### 【0126】

光学補償フィルムを偏光膜の保護フィルムとして用いる場合、偏光膜と貼り合わせる側の表面が鹼化処理されていることが好ましく、前記のアルカリ鹼化処理に従って実施することが好ましい。

また、光学異方性層が更にセルロースエステルを含んでいる態様、光学異方性層と透明支持体との間に配向層が形成されている態様も好ましい。

#### 【0127】

##### [画像表示装置]

本発明の反射防止膜は、液晶表示装置 (LCD)、プラズマディスプレイパネル (PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ (ELD) や陰極管表示装置 (CRT) のような画像表示装置に適用することができる。反射防止膜は、反射防止膜の透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着する。

#### 【0128】

本発明の反射防止膜及び偏光板は、ツイステッドネマチック (TN)、スーパーツイステッドネマチック (STN)、バーティカルアライメント (VA)、インプレインスイッチング (IPS)、オプティカリーコンペンセイテッドベンセル (OCB) 等のモードの透過型、反射型、または半透過型の液晶表示装置に好ましく用いることができる。

また、透過型または半透過型の液晶表示装置に用いる場合には、市販の輝度向上フィルム (偏光選択層を有する偏光分離フィルム、例えば住友 3M (株) 製の D-BEF など) と併せて用いることにより、さらに視認性の高い表示装置を得ることができる。

また、本発明の偏光板や反射防止膜を $\lambda/4$ 板と組み合わせることで、反射型液晶表示装置用の偏光板や、有機ELディスプレイ用表面保護板として表面および内部からの反射光を低減するのに用いることができる。

### 【0129】

#### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれによっていささかも限定して解釈されるものではない。

### 【0130】

#### 〔実施例1-1〕

(ハードコート層用塗布液の調製)

ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)315.0gに、シリカ微粒子のメチルエチルケトン分散液(MEK-ST、固形分濃度30質量%、日産化学(株)製)450.0g、メチルエチルケトン15.0g、シクロヘキサノン220.0g、光重合開始剤(イルガキュア907、日本チバガイギー(株)製)16.0g、を添加して攪拌した。孔径0.4 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層用の塗布液を調製した。

### 【0131】

(複合酸化物微粒子分散液(PL1-1)の調製)

酸化アルミニウムとステアリン酸で表面処理したチタンとビスマスとの複合酸化物[Bi/(Ti+Bi)=0.05:モル比]微粒子(複合酸化物含量85%) (P-1) 257g、下記構造の分散剤38.6g、カチオン性アクリレートDMAEA((株)興人製)2.6g、およびシクロヘキサノン700gを、粒径0.2mmのジルコニアビーズ(YTZボール、(株)ニッカトー製)と共に、ダイノミルにより分散した。分散温度は35~40℃で8時間実施した。200メッシュのナイロン布でビーズを分離して、複合酸化物微粒子分散液(PL1-1)を調製した。

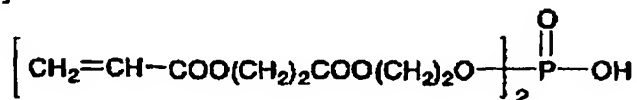
得られた分散物の分散粒子径を走査型電子顕微鏡で測定したところ、単分散性良好な平均粒径80nmの粒子であった。

また、分散物の粒度分布を測定した結果（レーザー解析・散乱粒子径分布測定装置 LA-920、堀場製作所製）、粒径 500 nm 以上の粒子は 0% であった。

### 【0132】

#### 【化1】

##### 分散剤



### 【0133】

また、得られた分散物を一ヶ月間放置した後の性状を調べたところ、分散物に沈殿発生は見られず、分散粒子の粒子径は経時前と同じであり、500 nm 以上の粒子も 0% であった。

### 【0134】

#### （中屈折率層用塗布液の調製）

上記の複合酸化物微粒子分散液（PL1-1）88.9 g に、DPHA、58.4 g、イルガキュア 907、3.1 g、光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）1.1 g、メチルエチルケトン 482.4 g、およびシクロヘキサノン 1869.8 g を添加して攪拌した。孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過して中屈折率層用の塗布液を調製した。

### 【0135】

#### （高屈折率層用塗布液の調製）

上記の複合酸化物微粒子分散液（PL1-1）586.8 g に、DPHA、47.9 g、イルガキュア 907、4.0 g、カヤキュア-DETX、1.3 g、メチルエチルケトン 455.8 g、およびシクロヘキサノン 1427.8 g を添加して攪拌した。孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液を調製した。

### 【0136】

#### （低屈折率層用塗布液の調製）

屈折率 1.42 の熱架橋性含フッ素ポリマー（オプスター JN7228、固形

分濃度 6 質量%、JSR (株) 製) を溶媒置換して、熱架橋性フッ素ポリマーの固形分濃度 10 質量% のメチルイソブチルケトン溶液を得た。上記、熱架橋性フッ素ポリマー溶液 56.0 g にシリカ微粒子のメチルエチルケトン分散液 (MEK-ST、固形分濃度 30 質量%、日産化学 (株) 製) 8.0 g、下記シラン化合物を 1.75 g、およびメチルイソブチルケトン 73.0 g、シクロヘキサノン 33.0 g を添加して攪拌した。孔径 0.4  $\mu\text{m}$  のポリプロピレン製フィルターでろ過して低屈折率層用の塗布液を調製した。

### 【0137】

(シラン化合物の調整)

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (KBM-5103、信越化学工業 (株) 製) 161 g、シュウ酸 123 g、エタノール 415 g を加え混合したのち、70℃ で 4 時間反応させた後、室温まで冷却し、硬化性組成物として透明なシラン化合物を得た。質量平均分子量は 1600 であり、オリゴマー成分以上の成分のうち、分子量が 1000~2000 の成分は 100% であった。また、ガスクロマトグラフィー分析から、原料のアクリロキシプロピルトリメトキシシランは全く残存していなかった。

### 【0138】

(反射防止膜の作製)

膜厚 80  $\mu\text{m}$  のトリアセチルセルロースフィルム (TD-80UF、富士写真フイルム (株) 製) 上に、ハードコート層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃ で乾燥した後、酸素濃度が 1.0 体積% 以下の雰囲気になるように窒素パージしながら 160 W/cm の空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度 400 mW/cm<sup>2</sup>、照射量 300 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ 3.5  $\mu\text{m}$  のハードコート層を形成した。

ハードコート層の上に、中屈折率層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃ で乾燥した後、酸素濃度が 1.0 体積% 以下の雰囲気になるように窒素パージしながら 240 W/cm の空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度 550 mW/cm<sup>2</sup>、照射量 600 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ 3.5  $\mu\text{m}$  のハードコート層を形成した。

m<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層（屈折率1.65、膜厚67nm）を形成した。

#### 【0139】

中屈折率層の上に、高屈折率層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃で乾燥した後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら240W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度550mW/cm<sup>2</sup>、照射量600mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層（屈折率1.96、膜厚105nm）を形成した。

#### 【0140】

高屈折率層の上に、低屈折率層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。80℃で乾燥した後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら、160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度550mW/cm<sup>2</sup>、照射量600mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、120℃で10分間加熱して、低屈折率層（屈折率1.43、膜厚86nm）を形成した。このようにして、反射防止膜を作製した。

#### 【0141】

##### [実施例1-2]

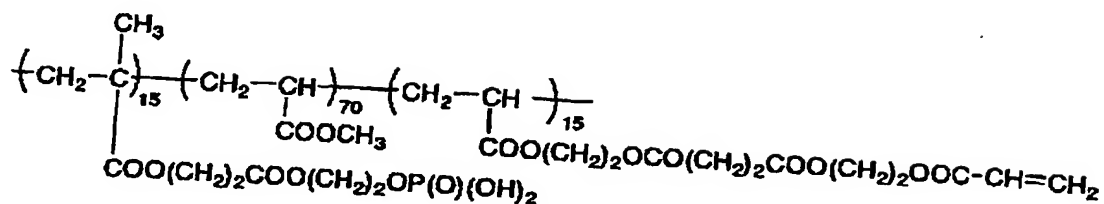
（複合酸化物微粒子分散液（PL1-2）の調製）

実施例1-1において用いた表面処理複合酸化物微粒子（P-1）257g、下記構造の高分子分散剤40g、及びシクロヘキサノン702gを添加して、粒径0.2mmのジルコニアビーズと共にダイノミルにより分散した。分散温度は35～40℃で5時間実施した。500nm以上の粒子径が0%で、平均径65nmの複合酸化物微粒子分散液（PL1-2）を調製した。

#### 【0142】

## 【化2】

## 高分子分散剤

Mw =  $2 \times 10^4$  (質量組成比)

## 【0143】

また、得られた分散物を一ヶ月間放置した後の性状を調べたところ、分散物に沈殿発生は見られず、分散粒子の粒子径は経時前と同じであり、500 nm以上の粒子も0%であった。

複合酸化物分散物 (PL1-1) の代わりに上記複合酸化物微粒子分散液 (PL1-2) を用いて、実施例1-1と同様にして反射防止膜を作製した。

## 【0144】

## [比較例1-A]

実施例1-1の複合酸化物分散物 (PL1-1) において、0.2 mmのビーズに代えて1.0 mmのガラスビーズを用いた他は複合酸化物分散物 (PL1-1) と同様にして、分散物を作製した。得られた分散物の分散粒子の粒径は粒度分布が極めて広く、平均粒径は約250 nmであった。また、500 nm以上の粒子の存在割合は10体積%以上であった。

複合酸化物分散物 (PL1-1) の代わりに上記の分散物を用いて、実施例1-1と同様にして反射防止膜を作製した。

## 【0145】

## [比較例1-B]

実施例1-1の複合酸化物微粒子 (P-1) の代わりに、酸化アルミニウムとステアリン酸で表面処理した二酸化チタン微粒子 (TTO-51 (C) : 酸化チタン含量79~85% : 石原産業 (株) 製) を用い、それ以外は実施例1-1と全く同様にして反射防止膜を作製した。

但し、実施例1-1と同様に操作して作製した反射防止膜の屈折率が、実施例

1-1と同値(1.96)に成るように無機微粒子/DPHA質量比をに变えて高屈折率層用塗布液を調整した。無機微粒子/DHPA質量比は60/40から69/31と粒子量が増加した。

#### 【0146】

##### [比較例1-C]

実施例1-1の複合酸化物微粒子の代わりに、酸化ビスマス( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )微粒子を用いた。それ以外は、実施例1-1と全く同様にして反射防止膜を作製した。

但し、実施例1-1と同様に操作して作製した反射防止膜の屈折率が、実施例1-1と同値(1.96)に成るように無機微粒子/DPHA質量比をに变えて高屈折率層用塗布液を調整した。無機微粒子/DHPA質量比は60/40から73/27と粒子量が増加した。

#### 【0147】

##### (反射防止膜の評価)

作製した各反射防止膜について、以下の項目の評価を行った。結果を表1に示す。

##### (1) ヘイズの評価

ヘイズメーター(NHD-1001DP、日本電色工業(株)製)を用いて、反射防止膜のヘイズを評価した。

##### (2) 反射率の評価

分光光度計(V-550、ARV-474、日本分光(株)製)を用いて、380~780nmの波長領域において、入射角 $5^\circ$ における分光反射率を測定した。450~650nmの波長範囲における平均反射率を求めた。

##### (3) 白化試験

サンシャインウエザーメーター(S-80、スガ試験機(株)製)を用いて、サンシャインカーボンアーク灯、相対湿度60%、100時間の条件で白化試験を行った。露光前後における反射防止膜の白化の程度を観察して、以下の3段階で評価した。

A: 目視で白化が全く認められなかった

B: 目視で白化が少し認められた

C: 目視で白化が顕著に認められた

(4) 密着性の評価

上記(3)の試験後の露光後の各反射防止膜を温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した。

各反射防止膜の高屈折率層を有する側の表面において、カッターナイフで碁盤目状に縦11本、横11本の切り込みを入れて合計100個の正方形の升目を刻み、日東電工(株)製のポリエステル粘着テープ(No. 31B)における密着試験を同じ場所で繰り返し3回行った。剥がれの有無を目視で観察し、下記の4段階評価を行った。

◎: 100升において剥がれが全く認められなかったもの

○: 100升において剥がれが認められたものが2升以内のもの

△: 100升において剥がれが認められたものが10～30升のもの

×: 100升において剥がれが認められたものが10升をこえたもの

【0148】

(5) 鉛筆硬度の評価

前記露光前後の反射防止膜を温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した後、JIS S6006が規定する試験用鉛筆を用いて、JIS K5400に規定される鉛筆硬度の評価方法に従い、1kg加重における鉛筆硬度を評価した。

(6) スチルウール擦り耐性の評価

前記露光前後の反射防止膜において、#0000のスチルウールに500g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、50往復したときの傷の状態を観察して、以下の3段階で評価した。

A: 傷が全く付かない

B: 少し傷が付くが見えにくい

C: 顕著に傷が付く

【0149】

【表1】

		実施例 1-1	実施例 1-2	比較例 1-A	比較例 1-B	比較例 1-C
ヘイズ値		0.8%	0.5%	5%	1.3%	— 黄色着色
平均反射率		0.3%	0.25%	1%	0.38%	— 黄色着色
白化試験		A	A	A	C	A
密着性	露光前	◎	◎	△	◎	○
	露光後	○	○	△	x	○
鉛筆硬度	露光前	3H	3H	2H~3H (ムラ有り)	3H	3H
	露光後	3H	3H	2H~3H (ムラ有り)	1H 以下	3H
擦り耐性	露光前	A	A	B	A	A
	露光後	A	A	B	B	A

【0150】

表1に示される結果より、以下のことが明かである。

本発明の実施例1-1、1-2及び比較例1-Bの露光試験前のフレッシュなフィルムは、光学特性、密着性、硬度、及び表面の擦り耐性ともに良好なものであった。一方、比較例1-Aは、光学特性値が大きくなった。更には、密着性、硬度、擦り耐性ともに劣化した。

一方、酸化ビスマスのみから成る比較例1-Cは、フィルムの黄色着色が著しく、反射防止膜としては実用に供しえないものであった。

更に、耐候試験後のフィルムは、実施例1-1及び1-2の試料は露光前のフィルムの性能と殆ど変わらない良好なものであった。しかし、比較例1-Bは、フィルムが白化し且つ膜の強度も著しく劣化した。

以上の様に、本発明のものは、耐候性に極めて優れ、光学特性及び膜強度性能にも優れていた。

【0151】

更に、本発明の実施例1-1及び1-2で作製の各反射防止膜の表面の水との接触角は各々101度、及び動摩擦係数は各々0.08であった。これらの測定は以下のようにして行った。

(7) 接触角の評価

反射防止膜を温度 25℃、相対湿度 60% の条件で 2 時間調湿した。反射防止膜の低屈折率層を有する側の表面の水に対する接触角を評価した。

(8) 動摩擦係数の評価

反射防止膜の低屈折率層を有する側の表面の滑り性の指標として動摩擦係数を評価した。動摩擦係数は試料を温度 25℃、相対湿度 60% の条件で 2 時間調湿した後、動摩擦係数測定機 (HEIDON-14) で、直径 5 mm のステンレス剛球を用い、荷重 100 g、速度 60 cm/分 で測定した。

【0152】

[実施例 1-3] ~ [実施例 1-8]

実施例 1-2 において、複合酸化物微粒子分散液 (PL 1-2) の代わりに、下記内容の各複合酸化物微粒子分散液 (PL 1-3 ~ PL 1-8) を用いた他は、実施例 1-2 と同様にして、反射防止膜を作製した。

尚、各複合酸化物微粒子分散液 (PL 1-3 ~ PL 1-8) 中の分散粒子の平均粒子径は、60 ~ 80 nm の範囲で単分散性良好なものであった。

【0153】

【表 2】

実施例	複合酸化物 粒子分散液	分散剤	(質量組成比)
1-3	PL1-3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{P}(\text{OH})_2$	
1-4	PL1-4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_2-\text{CH})_{10}-(\text{CH}_2-\text{CH})_{70}-\text{C}- \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{K} \quad \text{COO} \quad \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC} \end{array}$	Mw $2 \times 10^4$
1-5	PL1-5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{S}-\text{C}-(\text{CH}_2-\text{CH})_{30}-\text{C}- \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{COOCH}_3 \qquad \qquad \text{COOCH}_3 \qquad \text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	Mw $1.0 \times 10^4$
1-6	PL1-6	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{K}$	
1-7	PL1-7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CHCH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{S}-\text{C}-(\text{CH}_2-\text{CH})_{70}-\text{C}- \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{OH} \qquad \qquad \text{COOCH}_3 \qquad \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OP}(\text{OH})_2 \end{array}$	Mw $1.5 \times 10^4$
1-8	PL1-8	$[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2]_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	

【0154】

得られた各反射防止膜を、実施例1-1と同様にして性能評価をした結果、実施例1-1と同等以上の良好な性能を示した。

## 【0155】

## [実施例 2-1]

## (ハードコート層の形成)

多官能性アクリレートモノマーDPHA、125 gおよびウレタンアクリレートオリゴマーUV-6300B（日本合成化学工業（株）製）125 gを、439 gの工業用変性エタノールに溶解した。得られた溶液に、イルガキュア907、7.5 gおよびカヤキュア-DETX、) 5.0 gを49 gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を加えた。混合物を攪拌した後、孔径1  $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層の塗布液を調製した。

前記のトリアセチルセルロースフィルム：TAC-TD80Uに、上記のハードコート層の塗布液を、バーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した。次に紫外線を照射して、塗布層を硬化させ、厚さ7.5  $\mu$ mのハードコート層を形成した。

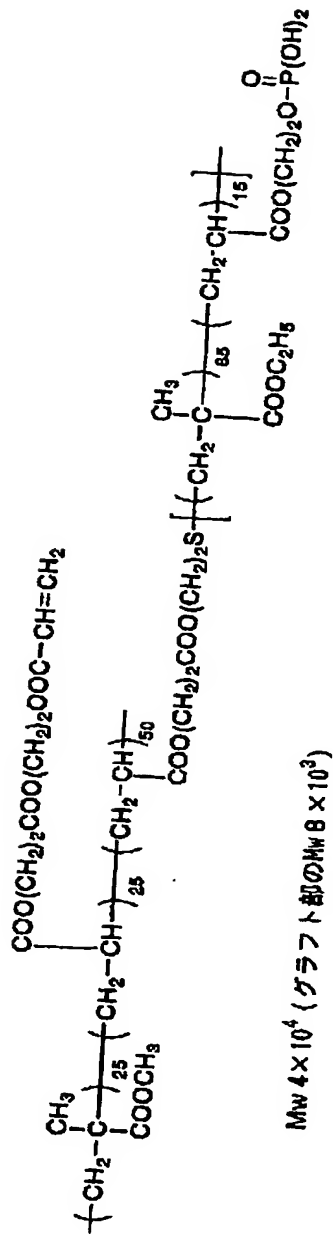
## (複合酸化物微粒子分散液 (PL2-1) の調製)

チタン、ビスマス及びアルミニウムからなる複合酸化物 [Bi/Bi+Ti+Zr=0.08モル比、Zr/Bi+Ti+Zr=0.05モル比] (P-2) 257.1 gに、下記分散剤38.6 g、およびシクロヘキサノン704.3 gを添加して、粒径0.3 mmのジルコニアビーズを用いてダイノミルにより分散した。分散温度は40～45℃で分散時間6時間実施し複合酸化物微粒子分散液 (PL2-1) を調製した。得られた分散物の分散粒子の平均径は75 nmで、500 nm以上の粒子は0%であった。

## 【0156】

【化3】

分散剤



【0157】

(中屈折率層用塗布液の調製)

上記の複合酸化物微粒子分散液 (PL2-1) 88.9 g に、多官能性アクリレート DPHA、58.4 g、イルガキュア 907、3.1 g、カヤキュア-D ETX、1.1 g、メチルエチルケトン 482.4 g、およびシクロヘキサノン 1869.8 g を添加して攪拌した。孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィル

ターで濾過して中屈折率層用の塗布液を調製した。

【0158】

(高屈折率層用塗布液の調製)

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、テトラエトキシシラン 22.3 質量部および  $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン 77.9 質量部を加え、液温を 5~10℃ に保ち、攪拌しながら 0.01 規定の塩酸 36.8 質量部を 3 時間で滴下した。滴下終了後、0.5 時間攪拌を行い、テトラエトキシシランおよび  $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎに上記複合酸化物微粒子分散液 (PL2-1) (濃度は 30.5 質量%) 397.8 質量部、ブチルセロソルブ 65 質量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 2.6 質量部、過塩素酸アンモニウム 0.5 質量部を、前述したテトラエトキシシランおよび  $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランの部分加水分解物 137 質量部に加え、十分に攪拌した後でろ過を行って高屈折率層用塗布液を作製した。

【0159】

(反射防止膜の作製)

上記のハードコート層の上に、中屈折率層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃ で乾燥した後、酸素濃度が 1.0 体積% 以下の雰囲気になるように窒素パージしながら 240 W/cm の空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度 550 mW/cm<sup>2</sup>、照射量 600 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層 (屈折率 1.65、膜厚 67 nm) を形成した。

【0160】

中屈折率層の上に、高屈折率層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃ で乾燥した後、120℃ で 2 時間の加熱処理をして塗布層を硬化させ、高屈折率層 (屈折率 1.95、膜厚 107 nm) を形成した。

【0161】

高屈折率層の上に、特開 2000-241603 号公報の実施例 1 記載の低屈折率層用組成物及び形成方法に従って、低屈折率層 (屈折率 1.44、膜厚 82

nm) を形成した。このようにして、反射防止膜を作製した。

【0162】

(反射防止膜の評価)

作製した反射防止膜について、実施例 1-1 と全く同様にして評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0163】

【表 3】

		実施例 2-1
ヘイズ値		0.9%
平均反射率		0.4%
白化試験		A
密着性	露光前	◎
	露光後	○
鉛筆硬度	露光前	3H
	露光後	3H
擦り耐性	露光前	A
	露光後	A

【0164】

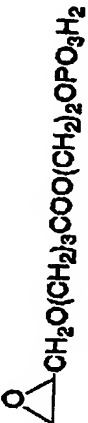
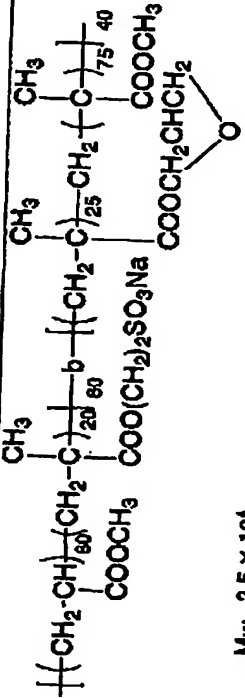


[実施例 2-2] ~ [実施例 2-4]

実施例 2-1 において、複合酸化物微粒子分散液 (PL 2-1) の代わりに、下記内容の各複合酸化物微粒子分散液 (PL 2-2 ~ PL 2-4) を用いた他は、実施例 2-1 と同様にして、反射防止膜を作製した。

尚、各複合酸化物微粒子分散液 (PL 2-2 ~ PL 2-4) 中の分散粒子の平均粒子径は、55 ~ 80 nm の範囲で単分散性良好なものであった。

【0165】

【表 4】

実施例	複合酸化物 粒子分散液	複合酸化物微粒子	分散剤 (質量比)
2-2	PL2-2	シウ酸コハルトで表面処理した ビスマスとチタンの複合酸化物 [Bi/Bi+Ti=0.07 モル比]、 含量 82 質量%	
2-3	PL2-3	ビスマスとチタルの複合酸化物 [Bi/Bi+Ta=0.08 モル比]	 Mw $3.5 \times 10^4$
2-4	PL2-4	ビスマスとジルコニウムの複合酸化物 [Bi/Bi+Zr=0.04 モル比]	 (80)  (20)

【0166】

得られた各反射防止膜を、実施例 2-1 と同様にして性能評価をした結果、実施例 2-1 と同等の良好な性能を示した。

## 【0167】

## [実施例3]

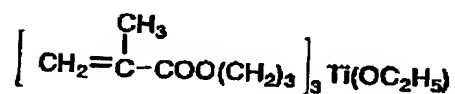
(複合酸化物微粒子分散液 (PL3-1) の調製)

ビスマス、ジルコニウム及びチタンから成る複合酸化物  $[Bi/Bi+Ti+Zr=0.07$  モル比、 $Zr/Bi+Ti+Zr=0.05$  モル比] 微粒子 (P-3) 92 g、下記構造のチタニウム含有化合物 31 g 及びシクロヘキサノン 337 g の混合物をサンドミル (1/4 G のサンドミル) にて 1600 rpm、6 時間微細分散した。メディアは粒径 0.2 mm のジルコニアビーズを用いた。ここに 1 N 塩酸 0.1 g を添加し、窒素雰囲気下で 80℃ に昇温した、更に 4 時間攪拌して複合酸化物微粒子分散液 (PL3-1) を調製した。得られた表面処理した複合酸化物微粒子の粒径は 70 nm だった。

## 【0168】

## 【化4】

<チタニウム含有化合物>



## 【0169】

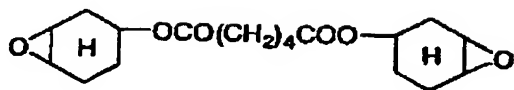
(高屈折率層分散液の調製)

上記の複合酸化物微粒子分散液 (PL3-1)、586.8 g に、DPHA、28.8 g、下記構造の重合性化合物 19.1 g、イルガキュア 907、2.4 g、カヤキュア-DETX、0.8 g、下記構造のスルホニウム塩化合物、1.9 g、メチルエチルケトン 455.8 g、およびシクロヘキサノン 1427.8 g を添加して攪拌した。孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液を調製した。

## 【0170】

## 【化5】

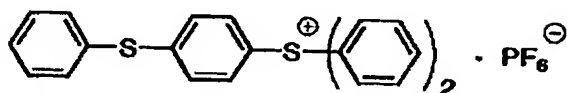
## &lt;重合性化合物&gt;



【0171】

## 【化6】

## &lt;スルホニウム塩化合物&gt;



【0172】

## (防汚層用分散液の調製)

熱架橋性含フッ素ポリマー (JN-7214、日本合成ゴム (株) 製) にイソプロピルアルコールを加えて、0.6質量%の粗分散液を調製した。粗分散液を、超音波で細分散し、防汚層用塗布液を調製した。

【0173】

## (反射防止膜の作製)

セルロースアシレートフィルムを、特開2001-151936号公報の実施例1記載の方法で膜厚80 $\mu$ mのフィルムを作製した。この透明支持体の上に前記実施例1記載のハードコート層及び中屈折率層を形成した。中屈折率層の上に、上記で調製した高屈折率層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃で乾燥した後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら240W/cmの空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度550mW/cm<sup>2</sup>、照射量600mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射、その後温度110℃で10分間加熱して塗布層を硬化させ、高屈折率層 (屈折率1.94、膜厚105nm) を形成した。

高屈折率層の上に、真空蒸着法により膜厚88nmのシリカ蒸着膜 (屈折率1.46) を形成した。低屈折率層の上に、上記防汚層用塗布液を#3のワイヤー

バーを用いて塗布し、120℃で1時間乾燥して、反射防止膜低屈折率層の上に、上記オーバーコート層用塗布液を#3のワイヤーバーを用いて塗布し、120℃で1時間乾燥して、反射防止膜を作成した。

得られた反射防止膜について、実施例1-1と同様にして評価したところ、各性能とも実施例1-1と同等の良好な結果を示した。

#### 【0174】

##### [実施例4]

(偏光板用保護フィルムの作製)

実施例1-1～1-8, 実施例2-1～2-4で作製した反射防止膜において、本発明の高屈折率層を有する側とは反対側の透明支持体の表面を下記内容でアルカリ鹼化処理した。

フィルムを温度60℃の誘電式加熱ロールを通過させ、フィルム表面温度40℃に昇温した後に、下記に示す組成のアルカリ溶液(S)をロッドコーターを用いて塗布量15cc/m<sup>2</sup>で塗布し、110℃に加熱したスチーム式遠赤外ヒーター((株)ノリタケカンパニーリミテド製)の下に15秒滞留させた後に、同じくロッドコーターを用いて純水を3cc/m<sup>2</sup>塗布した。この特のフィルム温度は40℃であった。次いで、ファウンテンコーターによる水洗とエアナイフによる水切りを3回繰り返した後に70℃の乾燥ゾーンに5秒間滞留させて乾燥した。

アルカリ溶液(S)の組成

水酸化カリウム	8.55質量%
水	23.235質量%
イソプロパノール	54.20質量%
界面活性剤(K-1: C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>20</sub> H)	1.0質量%
プロピレングリコール	13.0質量%
消泡剤(サーフィノールDF110D, 日信化学工業(株)製)	0.015質量%
(偏光板の作製)	

膜厚75μmのポリビニルアルコールフィルム((株)クラレ製)を水1000g、ヨウ素7g、ヨウ化カリウム105gからなる水溶液に5分間浸漬し、ヨ

ウ素を吸着させた。次いで、このフィルムを4質量%ホウ酸水溶液中で、4.4倍に縦方向に1軸延伸をした後、緊張状態のまま乾燥して偏光膜を作製した。

接着剤としてポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の一方の面に本発明の反射防止膜（偏光板用保護フィルム）の鹼化処理したトリアセチルセルロース面を貼り合わせた。さらに、偏光膜のもう片方の面には上記と同様にして鹼化処理したセルロースアシレートフィルム：TD-80UFを同じポリビニルアルコール系接着剤を用いて貼り合わせた。

（画像表示装置の評価）

このようにして作製した本発明の偏光板を装着したTN, STN, IPS, VA, OCBのモードの透過型、反射型、または、半透過型の液晶表示装置は、反射防止性能に優れ、極めて視認性が優れていた。

【0175】

〔実施例5〕

（偏光板の作製）

ディスコティック構造単位の円盤面が透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化している光学異方性層を有する光学補償フィルム（ワイドビューフィルムSA-12B、富士写真フイルム（株）製）において、光学異方性層を有する側とは反対側の表面を実施例4と同様の条件で鹼化処理した。

実施例4で作製した偏光膜に、接着剤としてポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の一方の面に、実施例4で作製した反射防止膜（偏光板用保護フィルム）の鹼化処理したトリアセチルセルロース面を貼り合わせた。さらに、偏光膜のもう片方の面には鹼化処理した光学補償フィルムのトリアセチルセルロース面を同じポリビニルアルコール系接着剤を用いて貼り合わせた。

（画像表示装置の評価）

このようにして作製した本発明の偏光板を装着したTN, STN, IPS, VA, OCBのモードの透過型、反射型、または、半透過型の液晶表示装置は、光学補償フィルムを用いていない偏光板を装着した液晶表示装置よりも明室でのコントラストに優れ、上下左右の視野角が非常に広く、更に、反射防止性能に優れ

、極めて視認性と表示品位が優れていた。

【0176】

【発明の効果】

特定元素から成る高屈折率複合酸化物超微粒子を含有するコーティング組成物から形成された高屈折率硬化膜を用いた反射防止膜は、耐候性（特に、耐光性）に優れ、安価に大量に提供することができる。

更に、上記特長を有する反射防止膜は、偏光板、画像表示装置に用いられて、視認性と表示品位に優れた画像が得られる。

## 【書類名】

要約書

## 【要約】

【課題】 光学特性及び耐久性に優れた高屈折率硬化膜、この膜が得られるコーティング組成物、光学特性、耐久性に優れ、しかも安価に大量に供給し得る反射防止膜、反射防止処理がされている偏光板及び画像表示装置を提供する。

【解決手段】 ビスマス元素と酸化物の屈折率が1.95以上となる金属元素から選ばれる金属元素との高屈折率複合酸化物超微粒子、及び被膜形成用硬化性化合物を含有し、該高屈折率複合酸化物超微粒子が、高屈折率複合酸化物粒子と分散剤とを、平均粒径1mm未満のメディアを用いた湿式分散法により、平均粒子径150nm以下としたものである硬化性コーティング組成物、この組成物からの硬化膜、硬化膜を備えた反射防止膜、この反射防止膜を備えた偏光板及び表示装置。

## 【選択図】

なし

特願 2003-073962

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住所  
氏名

1990年 8月14日  
新規登録  
神奈川県南足柄市中沼210番地  
富士写真フイルム株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☒ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**